

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

M. Khaled EL ADRAA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

***Design de composites verts pour la dépollution
des terres agricoles : Expérience et théorie***

Soutenue le 11 décembre 2014, devant le jury composé de :

M. Alexis MARKOVITS

Président de jury

Mme. Maguy JABER

Directrice

M. Frederik TIELENS

Co-directeur

M. Frank De PROFT

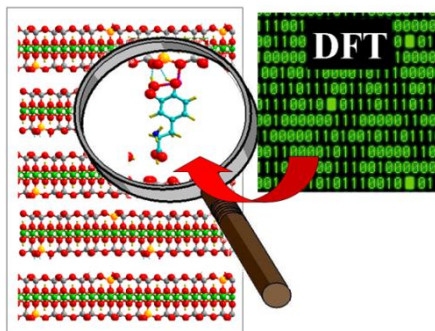
Rapporteur

M. Valentin VALTCHEV

Rapporteur

M. Sébastien BALME

Examineur





Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice et co-directeur de thèse Mme Maguy JABER, M. Frederik TIELENS pour m'avoir donné la chance de réaliser cette thèse, pour avoir créé des conditions d'encadrement idéales pour l'épanouissement de ce travail de recherche, et pour m'avoir ouvert les portes d'un domaine où j'ai pu rencontrer des personnes toujours prêtes à partager leur expérience et leur motivation.

Maguy m'a ouvert des grandes portes dans la recherche scientifique, elle m'a aidé à prendre des initiatives, et à trouver des solutions dans tous les cas. Elle était à mes côtés non seulement dans le travail scientifique mais aussi pour m'aider à lutter contre les problèmes de tous les jours.

Frederik, aussi m'a poussé à être responsable et indépendant, des qualités indispensables pour un chercheur. Il a encadré avec patience et rigueur la partie théorique qui était nouvelle pour moi, et à laquelle, grâce à lui, je me suis petit à petit familiarisé.

Un grand merci à Monsieur Jean François LAMBERT, Monsieur Thomas GEORGELIN, pour leurs implications actives dans la thèse.

Je remercie les membres de mon jury : Monsieur Frank DE PROFT et Monsieur Valentin VALTCHEV pour avoir accepté de rapporter cette thèse ; Monsieur Sébastien BALMET Monsieur Alexis MARKOVITS, d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues de travail, et l'ensemble des personnes du Laboratoire de Réactivité de Surface (LRS).

A mes parents, ma femme, mes sœurs et mes frères, merci pour le soutien que vous m'avez manifesté tout au long de ce travail. Vous avez semé l'espoir dans mon âme et j'ai sollicité à aller jusqu'au bout. Merci pour la patience que vous m'a montré pendant ces trois années.

Que ce travail soit une manifestation de mon amour et mon respect.

Je crois que mon père va obtenir ce diplôme à côté de moi.

Merci à mes amis, que leur présence à mes côtés me donne le courage pour surmonter toute difficulté.

Résumé

Des matériaux verts biodégradables à base de Montmorillonite et de cystéine ont été préparés dans le but de co-adsorber des cations de métaux lourds et des polluants émergeants en combinant l'expérience et la théorie (calculs DFT). Les analyses thermiques différentielles ont permis d'estimer le pourcentage d'eau et de matière organique, informations indispensables permettant de lancer les calculs théoriques. La première étape a consisté en l'adsorption des cations de métaux lourds tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} et Hg^{2+} par le composite montmorillonite-cystéine et leurs caractérisations physico-chimiques. La deuxième étape a consisté à co-adsorber le sulfadiazine dans le composite montmorillonite-cystéine-cation de métal lourd. La spectroscopie de résonance magnétique du ^{13}C nous a permis d'identifier les composites où une réaction de complexation s'est produite : En effet des décalages importants dans le déplacement chimique sont observés dans ce dernier cas. Parallèlement à cette partie expérimentale, la modélisation moléculaire nous a permis de calculer les énergies des différents complexes formés. Nous avons ainsi pu estimer le complexe le plus stable à partir des énergies obtenues. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques a été obtenu. Des études de relargage à force ionique contrôlée ont été effectuées. Les résultats ont montré une bonne rétention des divers polluants en présence de cystéine.

Summary

Layered silicates like smectites are important soil components. Many works have been devoted to functionalize these materials in order to increase their chelating properties which may help retain heavy metals. It is well known that Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} forms stable complexes with sulfur-containing organic ligands like cysteine. The first step of this work was the preparation of cysteine-montmorillonite composite through procedures that are well mastered. The second step was the study of the capacity of these composite materials to adsorb heavy metal cations. The chemical data demonstrates that the amount of cysteine detected on montmorillonite increases rapidly during the first few hours to attain a plateau after 24h. A comparison between the chelating properties of the resulting hybrid inorganic-organic materials and the pure montmorillonite was carried out for the following heavy metal cations Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} . It appears that the adsorption capacity of both materials is comparable. However, in release experiments, the heavy metal cations are more strongly retained by the hybrid material. Thermogravimetric analysis shows a special behavior with mercury and copper cations. Interactions between the hybrid clay mineral and the inorganic hosts were studied by spectroscopic methods such as solid-state NMR and FTIR. The experimental data were interpreted and supported by the use of theoretical periodic DFT calculations. Experiments with co-adsorption of heavy metal cations and emergent pollutants were also conducted. Interactions between the pollutants and the composite were highlighted by spectroscopic techniques.

Sommaire

Liste des figures	14
Liste des tableaux	17
Liste des abréviations.....	19
Introduction	21
Chapitre I : Généralités	24
I.1. L'argile	25
A. Structure	25
B. Propriétés.....	25
I.2. Adsorption – Gonflement.....	26
I.3. Acidité	27
I.4. Catalyse	27
I.5. La montmorillonite.....	28
A. Structure	29
B. Synthèse.....	30
I.6. Les polluants.....	30
A. Inorganiques : l'exemple des cations des métaux lourds.....	30
A.1. Description.....	31

a.	Le cuivre.....	31
b.	Le cadmium.....	32
c.	Le plomb.....	32
d.	Le mercure.....	32
e.	Le zinc	33
f.	Le cobalt.....	33
g.	Le nickel.....	34
A.2.	Dépollution des cations des métaux lourds.....	34
1.	Méthodes physicochimiques de dépollution.....	34
2.	Propriétés physicochimiques des argiles pour la rétention des cations de métaux lourds 36	
3.	Exemples d'adsorption de cations de métaux lourds sur l'argile	37
a.	Le mercure.....	37
b.	Le cadmium.....	37
c.	Le cobalt.....	38
d.	Le cuivre.....	39
e.	Le plomb.....	40

f. Le nickel	41
g. Le zinc	42
B. Les polluants émergents : l'exemple de la sulfadiazine	42
B.1. Description	43
B.2. Complexes de la sulfadiazine avec les cations de métaux lourds	44
B.3. Adsorption de sulfadiazine sur des argiles	45
I.4. Matériaux Hybrides Inorganique-Organique Lamellaires	46
A. Définition	47
B. Classification	47
C. Elaboration	48
D. Intercalation de molécules organiques	48
E. L'exemple de la cystéine	49
I.5. Influence de la matière organique sur la rétention des cations de métaux lourds	51
I.6. Complexes cystéine – cations des métaux lourds : l'approche théorique	55
I.7. Conclusion	58
Références	59
Chapitre II. Techniques et méthodologies	66

II.1. Réactifs utilisés	67
II.2. Protocole expérimental.....	68
A. Synthèse de la montmorillonite	68
B. Fixation de L-cystéine dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite	68
C. Echange cationique sur le système montmorillonite-cystéine.....	68
D. Co-adsorption des cations de métaux lourds sur le système montmorillonite-cystéine	68
E. Adsorption de sulfadiazine sur la montmorillonite	68
F. Echange cationique sur le système montmorillonite-sulfadiazine.....	69
II.3. Méthodes d'analyses	69
A. Méthodes d'analyses expérimentales	69
1. La diffraction de Rayons X sur poudre (DRX)	69
2. La spectroscopie infrarouge en mode transmission (IR-TF)	70
3. L'Analyse thermogravimétrique (ATG).....	70
4. RMN ¹³ C.....	71
a- Principe	71
b- Rotation à l'angle magique (MAS)	73
c- Polarisation croisée (CP)	73

d- Appareillage et conditions opératoires	74
5. Spectrométrie de fluorescence X	75
B. Méthodes d'analyses théoriques.....	75
1. Principe des calculs ab initio	75
2. L'approximation de Hohenberg et Kohn.....	78
3. L'approximation de Born-Oppenheimer	83
4. Optimisation de géométrie	86
5. Le dynamique moléculaire ab initio	87
6. Logiciels et infrastructures	88
Références.....	90
Résultats et Discussion	91
Chapitre III. Adsorption de L-Dopa sur la saponite : Approche combiné entre Expérience et théorie.....	92
Adsorption of L-DOPA Intercalated in Hydrated Na-Saponite Clay; a Combined Experimental and Theoretical Study.....	95
III.1 Abstract.....	95
III.2 Introduction.....	95
III.3. Experimental part.....	97

III.4. Theory and Computational Details	98
III.5. Results and discussion	101
III.6. Conclusions.....	112
III.7. Acknowledgements.....	113
References.....	114
 Chapitre IV. Montmorillonite-Cysteine Composites for Heavy Metal Cation Complexation; a Combined Experimental and Theoretical Study	119
1. Abstract	120
2. Introduction	121
3. Experimental Details	123
4. Experimental procedure.....	124
5. Computational details.....	125
6. Results	128
a- Raw montmorillonite and Cys-Mt.....	128
b- Heavy metal-montmorillonite	131
c- Heavy metals-Cys-Mt.....	134
d- Spectroscopic data	137
e- Molecular Modeling	140

f- Retention data.....	143
7. General discussion.....	144
8. Acknowledgements	146
Références.....	146
Chapitre V : Co-adsorption de cations de métaux lourds par les composites montmorillonite-cystéine	149
V.1. Co-adsorption du cation Hg^{2+} avec différents cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , le Cu^{2+} , le Zn^{2+} , le Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur le composite cystéine-montmorillonite.....	150
a. Diffraction de Rayons X.....	150
b. Analyses thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle	151
c. La Spectrométrie de fluorescence X.....	154
d. La RMN du solide du ^{13}C	155
e. Discussion	157
V.2. Co-adsorption du cation Cu^{2+} avec différents cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur le composite cystéine-montmorillonite.	158
a. Diffraction de Rayons X.....	158
b. Analyses thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle	159
c. La Spectrométrie de fluorescence X.....	162

d. Discussion	162
Conclusion	163
Références.....	164
Chapitre VI : Adsorption de polluants émergents sur la montmorillonite : l'exemple de la sulfadiazine et des cations de métaux lourds	165
VI.A. Adsorption de la sulfadiazine sur la Montmorillonite sodique	166
a. Effet du pH	166
b. Influence du temps.....	167
c. Caractérisation du composite Sulfadiazine / Montmorillonite.....	167
VI.B. Adsorption de cations de métaux lourds sur le composite Mt-Sulfadiazine	169
VI.C. Perspectives.....	172
Conclusion générale	174

Liste des figures

Figure (I.1): Sites acides de type Brønsted et Lewis.	27
Figure (I.2): Image représentative de la structure d'une montmorillonite.	29
Figure (I.3): Equilibre d'ionisation (Sakurai and Ishimitsu, 1980), % d'ionisation à différents pH, structure chimique et propriétés sélectives de sulfadiazine.	43
Figure (I. 4): L- cystéine, représentation de Cram.	49
Figure (I.5): Formation de la cystéine. E. Jospord (2005).	50
Figure (I.6): Diagramme de spéciation de la cystéine.	51
Figure (I. 7): Complexe Zn-cystéine.	56
Figure (I.8): Complexe Zn-cystéine.	57
Figure (II. 1) : Effet Zeeman nucléaire pour un spin en présence d'un champ B_0	72
Figure (II. 2) : Schéma de la séquence de Polarisation Croisée (CP).	74
Figure (II. 3): Cycle auto-cohérent électronique pour la résolution des équations de Kohn et Sham.	82
Figure (III. 1): Optimized saponite ($1 \times 2 \times 1$) cell showing possible hydrogen-bond interactions (dashed black lines) in a models (a) containing L-DOPA and 1 water molecule and (b) and L-DOPA and 10 water molecules.	99
Figure (III. 2): Calculated adsorption energy of a single water molecule within the clay layers versus the number of water molecules present in the unit cell.	100
Figure (III. 3): TG (left scale, in weight % of residual mass at 650 °C) of (a) DOPA/saponite and (b) raw Na^+ -saponite; DTG (right scale) of (c) DOPA/saponite and (d) raw Na^+ -saponite.	104
Figure (III. 4): Calculated cell parameter c of saponite without (a) and with (b) L-DOPA versus water content.	108
Figure (III. 5): Calculated adsorption energy of one L-DOPA molecule per water molecule added within the clay layers in a single unit cell.	110
Figure (III. 6): Most stable hydrated L-DOPA/saponite composite model ((a) xz plane, (b) yz plane).4.	112

Figure (IV. 1): Montmorillonite super cell used in the calculations, shown with a Na^+ cation.....	127
Figure (IV. 2): X-Ray diffractograms of heavy metals-Mt systems (left) and heavy metals-Cys-Mt systems (right).	129
Figure (IV. 3): Two possible orientations of cysteine in the interlayer space, and the corresponding expected interlayer distances.	129
Figure (IV. 4): DTG traces, in the 200-350°C range (cysteine degradation) of samples: a. Na-Cys-Mt, b. Co- Cys-Mt, c. Ni-Cys-Mt, d. Cu-Cys-Mt, e. Zn-Cys-Mt, f. Cd-Cys-Mt, g. Hg-Cys-Mt, h. Pb-Cys-Mt.	131
Figure (IV. 5): Affinity data for the various metal cation adsorbed on raw (Na) montmorillonite, plotted as a square diagram.	134
Figure (IV. 6): Cysteine/cation molar ratios for the heavy metals-Cys-Mt systems	136
Figure (IV. 7): Affinity data for the various metal cation adsorbed on cysteine-montmorillonite (i.e., heavy metals-Cys-Mt systems), plotted as a square diagram.	137
Figure (IV. 8): IR spectra of bulk cysteine and of Cys-Mt.	138
Figure (IV. 9): ^{13}C MAS-NMR spectra of a. bulk cysteine, b. Cys-Mt, c. Zn-Cys-Mt, d. Cd-Cys-Mt, e. Hg-Cys-Mt, f. Pb-Cys-Mt.	140
Figure (IV. 10): Coordination sphere of the different studied cations, in the xy plane, perpendicular to the clay interlayer. Only the most stable configuration is shown. Atoms: white = H, red = O, light blue = carbon, yellow = S, blue = N. The cations are indicated in the figure and can be orange, grey or green.....	141
Figure (IV. 11): Percentage metal retention after washing with NaCl (blue) and SrCl_2 (red), for heavy metals-Mt systems (left) and heavy metals-Cys-Mt systems (right).	143
Figure (V. 1) : les courbes de DRX de Mt, Hg^{2+} cystéine-Mt et Hg^{2+} /cation cystéine-Mt	151
Figure (V. 2) : courbes d'analyses thermiques de la Mt, du composite cystéine-Mt, du composite Hg^{2+} cystéine- Mt et des composites Hg^{2+} /cation cystéine-Mt.	154
Figure (V. 3) : quantité adsorbée de Hg^{2+} en présence des différents cations.....	155
Figure (V. 4) : Spectres RMN ^{13}C de la cystéine, du composite cystéine-Mt, du composite Hg^{2+} cystéine-Mt et du	

<i>composite Hg²⁺/cation cystéine-Mt.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure (V. 5) : les courbes de DRX de Mt, Cu²⁺cystéine-Mt et Cu²⁺/cation cystéine-Mt.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure (V. 6) : Courbes d'analyses thermiques du composite Cu²⁺ -cystéine-Mt.....</i>	<i>160</i>
<i>Figure (V. 7) : courbes d'analyses thermiques de la MT, du composite cystéine-Mt, du composite Hg²⁺cystéine-Mt et des composites Hg²⁺/cation cystéine-Mt.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure (V. 8) : Quantité adsorbée de Cu²⁺ en présence des différents cations.</i>	<i>162</i>
<i>Figure (VI. 1) : structure de la sulfadiazine.....</i>	<i>166</i>
<i>Figure (VI. 2) : influence du pH sur l'adsorption de la sulfadiazine dans la montmorillonite.</i>	<i>167</i>
<i>Figure (VI. 3) : influence du temps de contact sur l'adsorption de la sulfadiazine dans la montmorillonite.</i>	<i>167</i>
<i>Figure (VI. 4) : Diffractogramme partiel des échantillons Na⁺-Mt, SDZ-Mt.</i>	<i>168</i>
<i>Figure (VI. 5) : courbes TG et DTG de Na⁺-Mt et SDZ-Mt.</i>	<i>169</i>
<i>Figure (VI. 6) : Diffractogrammes de rayon X de Na⁺-Mt, SDZ-Mt et cation SDZ-Mt.</i>	<i>170</i>
<i>Figure (VI. 7) : diagramme représente le % adsorbé des cations des métaux lourds sur Na⁺-Mt et SDZ-Mt....</i>	<i>172</i>
<i>Figure (VI. 8) : Spectres RMN ¹³C de la sulfadiazine, du composite sulfadiazine-Mt, du composite cation sulfadiazine-Mt.....</i>	<i>173</i>

Liste des tableaux

Tableau (I. 1): Exemples de réactions catalysées par des phyllosilicates.	28
Tableau (I. 2): les concentrations des métaux lourds dans différentes sites au Liban en comparaison avec les normes (OMS) 2006.	31
Tableau (I. 3): Fréquence IR et Raman de L-cystéine (théorique et expérimentale).	58
Tableau (II. 1): Réactifs utilisés.	67
Tableau (II. 2): Les programmes et les machines utilisés dans notre calcul.	89
Table (III. 1): Calculated and Experimental Super Cell Parameters and Energy of Saponite	103
Table (III. 2): Adsorption Energy of Water and L-DOPA in Saponite for Different Degrees of Hydration Calculated Using Equations 4 and 5.....	107
Table (IV. 1): Variation of the d_{001} as a function of the cation, its ionic radius and its hydration state.	132
Table (IV. 2): Quantitative data for heavy metal adsorption in heavy metal-Mt and heavy metal-Cys-Mt systems. Note that the adsorbed amounts in mmol/g can be transformed into meq/100g by simply multiplying by 200, as all cations are divalent. The clay CEC is 52.77 meq/100g.	132
Table (IV. 3): Quantification of TGA results for metals-Cys-Mt results.	135
Table (IV. 4): Assignment of vibrations due to cysteine, in bulk cysteine and in Cys-Mt.	138
Table (IV. 5): ^{13}C NMR chemical shifts of cysteine carbon in Cys-Mt and heavy metals-Cys-Mt systems.	139
Table (IV. 6): Calculated lattice parameter values for the heavy metals-Mt and heavy metals-Cys-Mt systems.	142
Tableau (V. 1) : pertes de masses déduites des analyses thermiques des échantillons de Mt, cystéine-Mt, Hg^{2+} -cystéine-Mt et Hg^{2+} -cation cystéine-Mt.	153
Tableau (V. 2) : déplacements chimiques des ^{13}C présents dans la cystéine seule, la cystéine dans la Mt et la	

<i>cystéine dans le composite Cation cystéine-Mt.....</i>	<i>157</i>
<i>Tableau (V. 3) : Rapport Cystéine/cation dans la matrice et dans la solution pour Hg²⁺ Cystéine-Mt et Hg²⁺/cation Cystéine-Mt.....</i>	<i>158</i>
<i>Tableau (V. 4) : pertes de masses déduites des analyses thermiques des échantillons de Mt, cystéine-Mt, Cu²⁺-cystéine-Mt et Cu²⁺-cation cystéine-Mt.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau (V. 5) : Rapport Cystéine/cation dans la matrice et dans la solution dans le composite Cu²⁺-Cystéine-Mt.....</i>	<i>163</i>
<i>Tableau (VI. 1) : quantité de SDZ et cation adsorbé sur la montmorillonite en mmole.g⁻¹ et le rapport SDZ/cation.....</i>	<i>171</i>

Liste des abréviations

ATG : analyse thermogravémitrique

CCRT : Centre de Calcul Recherche et Technologie

CEA : commissariat énergie atomique

CEC : capacité d'échange cationique

CTAB : Cetyltrimethylammonium du brome

Cyst : cystéine

DFT : densité de fonctionnalité moléculaire

DHPS : dihydroptéroate synthase

DRX : diffraction de rayon X

DTG dérivé thermogravémitrique

DTPA: acide Diethylenetriaminepentaacétique

EDTA : acide ethylenediaminetetraacétique

EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure

FT-IR : transformation de fourrier infra rouge

HDT hexadecyltrimethylammonium

IDA : acide iminodiacétique

IDRIS: Institut du développement et des ressources en informatique scientifique

LC-MS : chromatographie liquide couplé à spectroscopie de masse

LDH : lactate dihydrogenase

Meq : milliéquivalent

Mt : montmorillonite

NTA : acide nitrilotriacétique

PABA : acide para-aminobenzoïque

RMN : résonance magnétique nucléaire

SDBS : Sodium dodecylbenzenesulfonate

SDS : dodécylsulfate de sodium

SDZ : sulfadiazine

TBA acide trichlorobenzoïque

TOT : tétraédrique octaédrique tétraédrique

VASP : Vienna ab-initio simulation package

Introduction

La pollution sous ses différentes formes (air, eau, sol) inclue un large panel de polluants organiques et inorganiques. Etant l'un des enjeux majeurs de notre planète, les progrès dans le domaine de la recherche scientifique n'ont cessé d'augmenter ces dernières décennies afin de trouver des solutions pour palier à ce problème.

Parmi les polluants inorganiques, figurent les cations de métaux lourds présents naturellement dans notre environnement et utilisés industriellement. Ils sont pour la plupart, à faible dose, essentiels au bon fonctionnement de notre organisme. Une augmentation de leur concentration, à cause de rejets industriels, présente des risques pour la santé animale et végétale.

Quant aux polluants organiques, ils incluent des familles variées de composés y compris les résidus médicamenteux libellés polluants émergents. Parmi ces derniers, la famille des sulfonamides nous intéresse particulièrement. Malgré un intérêt biologique certain pour ces médicaments, leur rejet dans les eaux et les sols peut engendrer des risques de résistance à ces principes actifs, ainsi qu'une saturation rénale.¹

De nombreuses études ont été consacrées à l'élimination de ces polluants, l'objectif étant de développer un processus efficace et économique pour leur suppression. Les procédés pour l'élimination des cations de métaux lourds cités dans la littérature impliquent généralement des processus de sorption, d'échange d'ions, ou de complexation par des réactifs naturels et synthétiques. Parmi les matériaux adsorbants les plus utilisés figurent le charbon actif, les zéolites et les argiles.²

Parmi les différentes familles d'argile, les smectites présentent un grand intérêt dû à leur abondance dans les sols et les sédiments, leur grande surface spécifique et leurs propriétés d'échange de cations. Les smectites sont des phyllosilicates 2:1 qui présentent des

¹ K. MargarethDoretto, S. Rath. *Chemosphere*. 90 (2013) 2027-2034.

² H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad. *Journal of the Serbian chemical society*. 74 (7) (2009) 833-843.

propriétés de gonflement. Parmi elles, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et, de ce fait, également très utilisée. Celle-ci possède une structure bidimensionnelle en feuillets de type 2:1 (TOT).

La charpente de chaque feuillet est constituée d'un plan octaédrique intercalé entre deux plans tétraédriques. Les sommets des tétraèdres et octaèdres sont occupés par des atomes d'oxygène ou des groupes hydroxyle.

En raison de leurs propriétés, les argiles sont généralement choisies pour la rétention des cations de métaux lourds. Par ailleurs, utilisées telles quelles, elles présentent un risque non négligeable de relargage dans les sols et les eaux. Par conséquent, différentes méthodes de fonctionnalisation ont été développées afin de pallier à ce problème de relargage. Parmi ces méthodes, figurent l'utilisation de molécules organiques complexantes. L'association de l'argile avec des réactifs complexants (polyphosphate, mercaptobenzothiazole, acides aminés, ...) est un domaine de recherche intéressant pour la sélectivité de l'élimination des cations des métaux lourds. La cystéine, l'un des 22 acides aminés naturels et ayant trois groupes fonctionnels (carboxylate, amine et thiol) peut, en fonction de sa spéciation, pénétrer dans l'espace interfoliaire de l'argile et ainsi former une plateforme optimale pour le piégeage de cations de métaux lourds.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse, à savoir la préparation de composites montmorillonite-cystéine pour la complexation de cations de métaux lourds.

La 1^{ère} partie sera consacrée à la préparation et la caractérisation de ces composites et leur capacité à complexer certains cations de métaux lourds avec une approche combinée expérience-théorie. Cette dernière approche représente une originalité dans ce domaine et permet d'avoir des informations complémentaires quant aux mécanismes d'adsorption-complexation impliqués. Du côté théorique les calculs seront effectués par DFT en utilisant le logiciel VASP. Ce mode de calcul permettra de calculer les énergies d'interaction ainsi que d'optimiser l'orientation et les géométries des structures étudiées.

La 2^{ème} partie sera consacrée à la co-adsorption de polluants émergents et notamment la sulfadiazine avec les cations de métaux lourds.

La 3^{ème} partie du manuscrit est dédiée aux conclusions pouvant être tirées des différents résultats exposés ainsi que la présentation de quelques perspectives.

Chapitre I : Généralités

I.1. L'argile

L'argile est l'une des matières premières utilisées depuis la plus haute antiquité. Elle se forme essentiellement à partir de roches et de cendres volcaniques qui se sont transformées au cours de millions d'années. En effet, grâce à sa plasticité, elle permettait de fabriquer les maisons et les récipients nécessaires à la vie quotidienne. Aujourd'hui, l'argile est encore l'un des matériaux les plus employés dans différents domaines comme : le bâtiment, la céramique, la pétrochimie, les industries pharmaceutique et cosmétique, l'agriculture, l'industrie papetière, les caoutchoucs, plastiques, dans la clarification des vins¹ etc. Depuis plusieurs années, du fait du regain d'intérêt pour la protection de l'environnement, l'argile est de plus en plus utilisée dans les domaines de la dépollution et de l'industrie nucléaire.²⁻⁵

A. Structure

Un minéral argileux est défini selon les critères suivants :

- a. Il doit se présenter à l'état de particules de très petite taille inférieure à 2 μm .
- b. Ses feuillets anisotropes à tendance lamellaire peuvent glisser les uns sur les autres, ce qui leur confère la plasticité.
- c. Il doit pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau.

L'argile est constituée, en général, de phyllosilicates. Il existe principalement trois grandes familles de phyllosilicates classifiés selon le type d'empilement, le nombre de couches siliciques ou aluminiques dans le feuillet élémentaire ainsi que le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique :

- les phyllosilicates 1:1 dont le feuillet est constitué par la juxtaposition d'une couche tétraédrique à une couche octaédrique (épaisseur $\sim 7 \text{ \AA}$).
- les phyllosilicates 2:1 dont le feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (épaisseur $\sim 10 \text{ \AA}$).
- les phyllosilicates 2:1:1 dont le feuillet est constitué d'un feuillet 2 :1 et d'une couche de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans l'espace interlamellaire (épaisseur $\sim 14 \text{ \AA}$).

Dans ce travail nous ciblerons les phyllosilicates de type 2:1 (TOT), et plus précisément la montmorillonite.

B. Propriétés

Les smectites possèdent certaines propriétés intrinsèques.

B.1. Echange de cations

Dans le cas d'une substitution tétraédrique ou octaédrique, la charge négative du feuillet est compensée par des cations interfoliaires. La liaison feuillet-cation est ionique. Les cations hydratés sont facilement échangeables. Cette propriété conduit à de nombreuses applications.⁶⁻⁸

La capacité d'échange de cations (CEC) est définie comme étant la quantité de charges positives nécessaire pour compenser le déficit de charge positive et est exprimée en millimoles par 100 grammes de phyllosilicate calciné à 1000 °C. La mesure de la CEC est l'un des moyens utilisés pour déterminer la charge globale du feuillet.

La CEC a deux origines possibles :

- la charge négative résultant d'une substitution tétraédrique ou octaédrique de cations de valence inférieure à des cations de valence supérieure.

- les protons des ions OH⁻ saturant la valence des éléments situés en bordure du feuillet.

Elle peut être typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100g.

B.2. Adsorption – Gonflement

Un phyllosilicate 2:1 forme facilement un complexe interfoliaire avec des molécules d'eau ou organiques comme l'éthylène glycol ou le glycérol. L'insertion de ces molécules se traduit par un gonflement, parfois macroscopique, du minéral et donc une augmentation du paramètre *c* de la maille. Celle-ci dépend d'une part de la localisation et de la densité de la charge du feuillet, d'autre part de la nature du cation de compensation et de la molécule adsorbée. Le gonflement d'un phyllosilicate 2:1 est d'autant plus élevé que la charge du feuillet est d'origine octaédrique et la densité de charge plus petite.

Les cations de compensation divalents (Mg²⁺, Ca²⁺...) forment des complexes hydratés et entraînent la présence de deux pseudo-couches de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. La périodicité *d*₀₀₁ est de l'ordre de 1,5 à 1,6 nm. Quant à l'adsorption de molécules organiques, elle entraîne une plus forte augmentation de cette périodicité variant selon la longueur de la chaîne organique et confère dans la plupart des cas un caractère

hydrophobe au matériau.

B.3. Acidité

Un phyllosilicate 2:1 possède une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis. Brønsted et Lowry définissent un acide ou une base comme un donneur ou un accepteur de protons. Lewis définit un acide ou une base comme un accepteur ou un donneur de paire d'électrons. La notion d'acide sous-entend l'existence d'une lacune de paire d'électrons **figure (I.1)**.

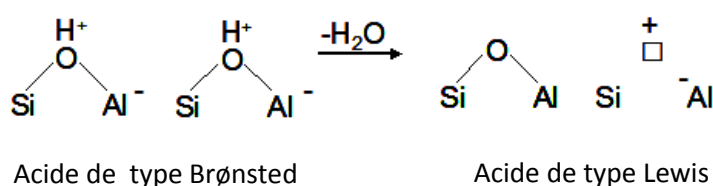


Figure (I.1): Sites acides de type Brønsted et Lewis.

L'acidité de Brønsted provient soit des protons interfoliaires introduits par échange de cations, soit de la dissociation des molécules d'eau d'hydratation des cations de compensation. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont moins nombreuses et plus polarisées, c'est-à-dire que la charge du cation est plus grande et son rayon plus petit.

L'acidité de Lewis est liée à un élément possédant une orbitale atomique libre capable d'accepter le doublet électronique d'un élément donneur. Un exemple est celui de l'aluminium en coordinence 3 en bord de feuillet ou provenant de la rupture d'une liaison Si-O-Al dans une structure de type phyllosilicate.

B.4. Catalyse

Les phyllosilicates à l'état naturel présentent en général une activité catalytique^{9,10} plus faible que les zéolithes. Cette activité peut être améliorée à l'aide de divers traitements.¹¹

- un traitement acide: l'activité catalytique est multipliée par deux à huit.¹²⁻¹⁷
- l'intercalation de complexes métalliques dans l'espace interfoliaire : de tels catalyseurs

sont utilisés dans le cas de réactions d'hydrogénation-isomérisation,

- l'intercalation de piliers dans l'espace interfoliaire : les phyllosilicates à piliers sont des solides poreux bidimensionnels possédant un rayon de pore couvrant un large domaine (1,5 à 10,0 nm) et une activité catalytique importante liée à la fois aux sites acides des feuillettes et des piliers^{18,19} **tableau (I.1).**

Tableau (I. 1): Exemples de réactions catalysées par des phyllosilicates.

Réaction chimique	Phyllosilicate utilisé	Référence
Formation d'esters	Montmorillonite acidifiée Beidellite	Gregory et coll. ¹⁰
Dimérisation et oligomérisation d'alcènes	Montmorillonite-Cu Saponite	Adams et coll. ^{20,21} Urabe et coll. ²²
Synthèse d'aldéhydes	Montmorillonite acidifiée	Ballantine et coll. ^{23,24}
Alkylation de phénols	Montmorillonite	Watts et Schenck ²⁵
Craquage d'hydrocarbures	Vermiculite acidifiée	Suquet et coll. ²⁶
Polymérisation du styrène	Kaolinite, vermiculite	Ruppert et coll., Kato et coll. ^{27,28}
Conversion de l'heptane	Montmorillonite, saponite	Moreno et coll. ²⁹

I.2 La montmorillonite

Nommés d'abord taylorite en référant au William Taylor ayant effectué les premières études aux Etats Unis, Knight en 1898 utilisa le terme bentonite après la découverte du 1^{er} site proche de Fort Benton dans l'état du Wyoming et du Montana, aux Etats Unis.

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillonite, au sud de la France. Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite.

La montmorillonite joue un rôle important dans l'adsorption des polluants minéraux et organiques trouvés dans les sols et les eaux.³⁰ Son importance revient à son abondance (et donc un coût modéré) en plus de ses propriétés déjà citées ci-dessus et communes aux autres smectites telles que l'échange cationique, la capacité d'adsorption (capacité de gonflement) et la grande surface spécifique.

A. Structure

La montmorillonite est un phyllosilicate 2:1 constitué d'un empilement de feuillets. Chaque feuillet est composé de deux couches tétraédriques siliciques entourant une couche centrale octaédrique garnie de cations Al^{3+} partiellement substitués par des cations Mg^{2+} .

Figure (I.2).

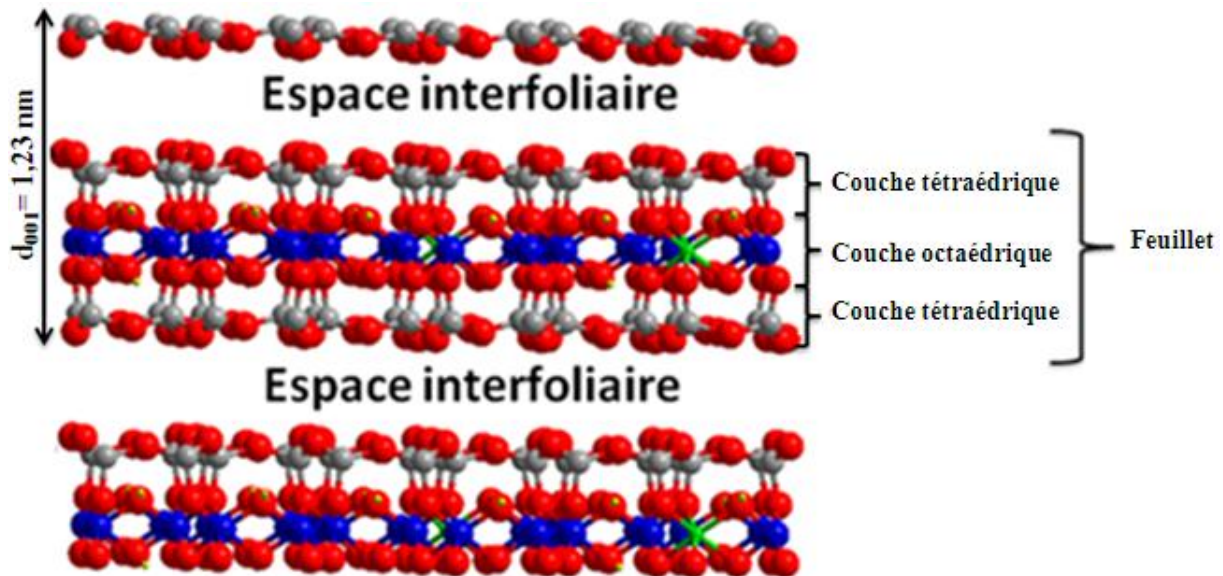
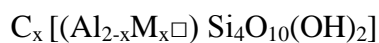


Figure (I.2): Image représentative de la structure d'une montmorillonite.

La formule chimique par demi-maille est :



C^+ : cations de compensation de l'espace interfoliaire pouvant être mono ou divalents (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

M^{2+} ou M^{3+} : cation divalent tel que Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} .

x : taux de substitution octaédrique.

\Box : lacune octaédrique

Le rôle des cations de compensations est d'assurer la neutralité du cristal après une substitution dans la couche octaédrique (une partie des ions Al^{3+} est remplacée par des cations divalents : Mg^{2+} , Fe^{2+} , ...). L'eau dans la montmorillonite existe sous trois formes :

- l'eau adsorbée se trouve sur les bordures des liaisons rompues de la structure silicate et les molécules d'eau sont attachées à la montmorillonite par des attractions faibles et

peuvent être éliminées après chauffage à 80 – 90 °C.

- l'eau liée se trouve entre les feuillets et fait une liaison de coordination avec les cations et peut être éliminée après chauffage à 100 – 200 °C.
- l'eau cristalline se trouve à l'intérieur des feuillets sous forme OH et peut être éliminée par déshydroxylation après chauffage entre 400 °C et 700 °C.

B. Synthèse

Il existe un grand nombre de gisements de montmorillonite à la surface du globe, notamment aux Etats Unis, en Europe, en Afrique du Nord, au Japon ou en Chine. Mais le problème c'est qu'elle est trouvée en mélange avec d'autres smectites et il est difficile de la récupérer totalement propre. Afin de s'affranchir des problèmes liés à la présence d'impuretés, différentes voies de synthèse se sont développées :

- Synthèse à basse température et sous faible pression.³¹
- Synthèse hydrothermale réalisée par transformation de minéraux.^{32,33}
- Synthèse hydrothermale réalisée à partir d'éléments métalliques.³⁴⁻³⁶

Dans notre travail on a suivi la synthèse hydrothermale réalisée à partir d'éléments métalliques pour préparer la montmorillonite sodique de taux de substitution 0.20 en nous basant sur le travail de Reinholdt et coll. 2002.³⁷

I.3 Les polluants

A. Inorganiques : l'exemple des cations des métaux lourds

Certains métaux sont l'une des causes principales de la pollution. Leur toxicité constitue un vrai défi pour l'environnement et les êtres vivants. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont orientées vers l'élimination de ces métaux toxiques. Dans le cadre de notre étude nous avons essentiellement travaillé sur le cuivre, le cadmium, le plomb, le cobalt, le zinc, le nickel et le mercure. A titre d'exemple, le **tableau (I.2)**.

Comme notre travail a pour but le piégeage de ces métaux de transition, il est important de résumer les principales sources, propriétés et effets toxiques de ces métaux.

Tableau (I. 2): les concentrations des métaux lourds dans différentes sites au Liban en comparaison avec les normes (OMS) 2006.³⁸

Sites analysés	Ni (ng/ml)	Cu (ng/ml)	Zn (ng/ml)	Cd (ng/ml)	Hg (ng/ml)	Pb (ng/ml)
Normes (OMS) 2006	70	2000	3000	3	6	10
Usine électricité zouk	-	-	-	0,8	0,1	1,4
Aval Nahr Ibrahim	-	-	-	2,4	0,06	1
Selaata (industriel)	-	-	-	8,7	0,08	1
Aval rivière el Kalb	-	-	-	2,8	0,07	0,8
La baie Jounieh				2,6	0,08	2,7

A.1. Description

a. Le cuivre

Les ions cuivre sont très communs dans tous les aliments et dans l'eau potable. Le corps a développé des méthodes complexes pour régler l'absorption et l'excrétion du cuivre. La concentration de ce dernier dans le corps dépend de la concentration du molybdène et de sulfate dans le régime.³⁹

Le stockage d'un excès de cuivre dans l'organisme n'est pas le résultat d'un apport excessif de cuivre mais plutôt la conséquence d'une maladie génétique appelée « maladie de Wilson »*. Cette maladie est issue d'une anomalie génétique qui fait diminuer l'habilité du corps à éliminer le cuivre.³⁹ Chez une personne souffrant de cette maladie, le cuivre s'accumule dans le cerveau, le foie, les reins et la cornée, et peut conduire à une encéphalopathie (maladie mentale) et à la mort, de même une quantité élevée de cuivre peut provoquer la cirrhotique du foie lorsque l'exposition au cuivre s'effectue dans les premiers

mois de la vie.

L'ingestion des sels de cuivre produit une inflammation sévère du tractus gastro-intestinal accompagné de douleur, vomissement et diarrhées, des convulsions, une nécrose hépatique et rénale. Ainsi l'ingestion d'une dose de 10 g de sulfate, d'oxyde ou de carbonates basique de cuivre provoque une intoxication grave: gastro-entérite, déshydrations et éventuellement une hémolyse. L'inhalation des fumées de cuivre peut provoquer une fièvre, irritation des voies respiratoire supérieures.

b. Le cadmium

Tous les études récentes sur le cadmium montrent sa toxicité très élevée pour les animaux et les êtres humains ce qui explique la grande préoccupation concernant sa présence dans l'environnement.^{40,41} Il peut entrer dans les milieux naturels suivants différentes sources telles que l'exploitation minière, la métallurgie, les engrais phosphatés et les stabilisants chimiques.⁴²⁻⁴⁴ Il est connu pour sa grande solubilité contrairement aux autres métaux de transition ce qui augmente son danger.⁴⁵

c. Le plomb

Le plomb introduit dans le corps sous quelque forme que ce soit est très toxique. Ses effets se font généralement sentir après une période d'accumulation du métal dans l'organisme. L'empoisonnement se manifeste par l'anémie, la faiblesse, la constipation, la colique et la paralysie, en particuliers des poignets et des chevilles. Les enfants sont particulièrement exposés à l'empoisonnement, même pour des concentrations minimales : le plomb peut retarder le développement moteur, altère la mémoire et provoquer des problèmes d'audition et des troubles de l'équilibre. Chez les adultes, il peut provoquer une augmentation de la pression artérielle.

d. Le mercure

Hg est un polluant présent dans les déchets industriels et domestiques et, en raison de sa forte dispersion, la volatilité et la toxicité, même à des valeurs de concentration très faibles il représente un danger pour l'environnement.⁴⁶⁻⁴⁸

La spéciation chimique du mercure dans l'environnement est largement discutée dans la littérature. Ces études ont démontré que la toxicité de l'Hg dépend fortement de sa forme chimique et que, conformément à la théorie acide-base de Lewis,⁴⁹ le mercure se combine tant aux anions inorganiques (S^- , Cl^- , O^{2-} et OH^-) qu'aux composés organiques (pour former notamment du méthyle mercure, très toxique pour les organismes vivants). Il présente également une forte affinité pour les groupes sulfhydriles (rapport du WHO, 1991). Le mercure métallique Hg^0 et ses composés organiques sont très volatils, contrairement à ses composés inorganiques Hg^{2+} . La toxicité de cet élément dépend des espèces chimiques rencontrées dans les milieux d'exposition, les formes organiques induisant une forte toxicité.⁵⁰

e. Le zinc

Deux organes sont très riches en zinc : la prostate et la rétine. Les sels de zinc sont astringents, corrosifs pour la peau et irritants pour le tractus digestif. Ceux-ci sont donc des émétiques quand ils sont administrés par voie orale, mais comme ils sont très peu absorbés, le danger d'intoxication générale est faible.

f. Le cobalt

Le cobalt est un élément trace indispensable à la vie humaine. Il est présent dans la vitamine B12 et aide l'organisme à assimiler cette vitamine essentielle. Il est aussi employé comme traitement contre l'anémie, parce qu'il favorise la production de globules rouges.

Le cobalt est peu toxique par comparaison à bien d'autres métaux présents dans le sol. L'exposition à une très forte concentration de cobalt peut néanmoins nuire à la santé. Des affections pulmonaires (asthme, pneumonie, respiration sifflante) ont été observées chez des travailleurs qui avaient respiré de l'air très pollué par du cobalt. Au cours des années 60, des brasseries mettaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse. De grands buveurs de bière ont souffert de nausées, de vomissements et de graves affections du cœur.

Des études expérimentales effectuées sur des animaux ont montré que le cobalt provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau. Il n'a pas été cancérogène, cependant, chez des animaux qui y avaient été exposés par l'air, la nourriture et l'eau. En

résumé les études sur le lien entre le cobalt et le cancer ne sont pas concluantes.

g. Le nickel

Le nickel existe sous plusieurs états d'oxydation allant de +1 à +4. En solution aqueuse, il est dominant sous forme Ni^{2+} .⁵¹

Le nickel n'est pas un toxique cumulatif. La majorité de la quantité absorbée principalement par voie respiratoire mais aussi par la voie orale et cutanée est rapidement excrétée.

Les sels de nickel employés dans l'industrie peuvent produire une dermite. Cette lésion appelée gale de nickel, eczéma du nickel apparaît surtout chez les travailleurs occupés aux opérations de nickelage. Il s'agit d'un eczéma allergique.

L'allergie respiratoire est rare.⁵¹ Le sulfure de nickel (Ni_2S_3), l'oxyde de nickel et le nickel métallique sont présents sous forme de grosses particules pendant leur extraction minière et leur production et exercent des effets toxiques principalement sur les voies nasales.⁵²

A.2. Dépollution des cations des métaux lourds

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les métaux lourds ont des effets néfastes sur le métabolisme humain. En raison de la gravité des effets causés, d'importantes recherches en agrochimie ont été initiées afin de trouver des méthodes efficaces pour éliminer ces métaux lourds, diminuant de fait la toxicité des sols contaminés. Parmi ces méthodes, nous pouvons citer : la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'extraction par solvant, l'osmose et l'adsorption.⁵³

1. Méthodes physicochimiques de dépollution

La précipitation chimique regroupe un certain nombre de procédés qui suivent tous l'application de la loi de Bertholet : on ajoute à l'eau un réactif soluble qui, par permutation ou combinaison avec les ions indésirables préexistants, forme un composé insoluble ou très peu soluble qui précipite jusqu'à sa limite de solubilité (déterminée par le produit de solubilité, cette dernière grandeur pouvant subir des variations importantes en fonction de la

température, de la force ionique, de la nature des autres ions dissous, etc.).

L'aboutissement de ces réactions de précipitation combinées souvent avec une neutralisation des rejets, est toujours une séparation solide-liquide, mettant en œuvre des traitements classiques de décantation, flottation, voire filtration. Une réaction de précipitation est exactement l'inverse d'une réaction de dissolution. Mais elle n'est pas très appropriée lorsque les polluants sont présents sous forme de traces en raison de la formation d'une grande quantité de boue produite par ce processus chimique.

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenu dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

L'échangeur d'ions est un sel, un acide ou une base, solide et insoluble dans l'eau, mais hydraté, c'est-à-dire gonflé d'eau comme une éponge. La teneur en eau d'un matériau apparemment sec peut être de plus de 50 % de sa masse totale et les réactions d'échange se déroulent dans cette eau, dite eau de gonflement ou d'hydratation, à l'intérieur de l'échangeur. Mais elle est coûteuse et sophistiquée.

L'extraction par solvant consiste à extraire une ou plusieurs espèces chimiques d'un solvant en utilisant un autre solvant dans lequel il est plus soluble. Elle consiste aussi à dissoudre le composé recherché dans un solvant non miscible avec l'eau et à séparer la phase organique contenant le composé à extraire de la phase aqueuse. Mais elle est seulement rentable pour les solutions les plus concentrées.

L'osmose est le passage des molécules (cation des métaux lourds) de solvant, en général de l'eau, à travers une membrane semi-perméable, depuis le milieu le moins concentré (hypotonique) en solutés vers celui le plus concentré (hypertonique).

Ce phénomène s'arrête lorsque les deux liquides séparés par la membrane ont atteint la même concentration. On parle de milieux isotoniques. Bien que très efficace, l'osmose est un

processus d'un coût prohibitif à cause du remplacement nécessaire et fréquent des membranes.

L'adsorption présente des avantages supplémentaires, tels que l'utilisation à des faibles concentrations, la facilité d'utilisation, les interactions chimiques, la possibilité de régénérer et la réutiliser, et son coût faible.⁵⁴ Ce processus a acquis une importance mondiale pour la minimisation des problèmes de la contamination de l'eau et de l'air (Mondal et coll.⁵⁵).

L'utilisation des argiles minérales comme adsorbants pour l'élimination des métaux lourds a été étudiée. De nombreuses études ont été signalées. Les paragraphes suivants proposent de faire un bilan non exhaustif des dernières études expérimentales dans ce domaine.

2. Propriétés physicochimiques des argiles pour la rétention des cations de métaux lourds

La capacité d'échange cationique (CEC), la grande surface spécifique, la stabilité physicochimique ou encore la structure en feuillets, ont fait des argiles d'excellents matériaux adsorbants.⁵⁶ Van Olphen⁵⁷ a cité plusieurs types de sites actifs dans les argiles :

- 1- L'acide de Brønsted ou sites donneurs de protons, créés par des interactions de l'adsorbant ou des molécules d'eau de la couche intermédiaire
- 2- l'acide de Lewis ou accepteur d'électrons créé suite à la déshydroxylation de la structure
- 3- l'oxydation des sites, du fait de la présence de certains cations (par exemple, Fe^{3+}) dans des positions octaédriques ou en raison de l'oxygène adsorbé à la surface
- 4- les sites réducteurs : dus à la présence de certains cations réduits (par exemple, Fe^{2+})
- 5- Les groupes hydroxyles, qui se trouvent principalement dans les bords, liés à la

présence d'ions Si^{4+} , Al^{3+} ou d'autres cations octaédriques

Les capacités d'adsorption des polluants varient d'une argile minérale à une autre et dépendent entre autre de sa structure et/ou de son pH. Par exemple, la kaolinite est moins réactive par rapport à la montmorillonite en raison de son pH élevé qui tend à inhiber l'adsorption des métaux.^{58,59} Par contre la montmorillonite a une grande capacité d'échange cationique. De plus son pH élevé peut entraîner la précipitation des métaux liés à la surface.⁶⁰

De nombreux exemples d'adsorption de cations de métaux lourds ont été décrits dans la littérature.

3. Exemples d'adsorption de cations de métaux lourds sur l'argile

a. Le mercure

Le mercure est un polluant extrêmement toxique dans l'eau et dans les sols même à l'état de traces. En 2005 une publication a étudié avec succès l'élimination du Hg^{2+} par la méthode d'adsorption avec deux argiles différentes : la montmorillonite et la vermiculite naturelle.⁶¹ Les études en diffraction de rayons X montrent une diminution de la d_{001} (de 4,9 Å pour la montmorillonite et de 2,7 Å pour la vermiculite) avec l'augmentation de la température et ceci en raison de la perte de molécules d'eau dans l'espace interfoliaire des deux argiles. La quantité de mercure adsorbé confirme la bonne affinité de la montmorillonite (37.7 meq/100 g) par rapport à la vermiculite (28 meq/100 g).

b. Le cadmium

L'élimination du Cd^{2+} de l'eau a été étudiée par Sen Gupta et Bhattacharyya en utilisant deux types d'argile : la montmorillonite et la kaolinite naturelles.^{62,63} L'adsorption du Cd^{2+} est grandement influencée par le pH de la phase aqueuse. La quantité adsorbée augmente ainsi progressivement avec l'augmentation du pH. En augmentant le pH de la solution entre 1,0 et 10,0, le taux d'adsorption augmente de 4,3% à 29,5% pour la kaolinite et de 74,7 à 94,5% pour la montmorillonite. Alors la montmorillonite a une très grande capacité d'adsorption par rapport à celle de la kaolinite.

Des bentonites échangées au sodium ou au calcium ont aussi été étudiées par Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez⁶⁴ pour l'élimination du Cd^{2+} en phase aqueuse. D'après l'isotherme de Langmuir les résultats montrent que la capacité d'adsorption de Ca^{2+} -bentonite est plus faible que celle de la Na^{+} -bentonite. Cette diminution de la rétention des cations est due à la capacité d'échange cationique (CEC) faible et la charge élevée de Ca^{2+} .

L'adsorption du Cd^{2+} a été également étudiée sur la montmorillonite en présence et en l'absence de piliers (hydroxyaluminium), ce qui peut largement influencer sur les capacités d'adsorption.⁶⁵ Les données expérimentales suivent l'équation de Freundlich avec une très bonne corrélation ($R^2 =$ de 0,98 à 0,99) et une capacité d'adsorption de 3775,5 et 507,0 $\mu\text{M}^{1-n} \text{g}^{-1} \text{L}^n$ respectivement pour la montmorillonite et l'hydroxyaluminium-montmorillonite. La présence de piliers semble diminuer la capacité d'adsorption du Cd^{2+} à toutes les concentrations. Néanmoins, elle augmente à mesure que le milieu devient plus alcalin. Bien que l'activation par l'acide et la modification des argiles, conduit à une augmentation de l'adsorption globale de Cd^{2+} .⁶³ Par exemple : A 303 K, la capacité d'adsorption du Cd^{2+} varie de 15,9 à 21,4 mg.g^{-1} pour la Kaolinite et la Kaolinite activée à l'acide et de 86,4 à 92,1 mg.g^{-1} pour la montmorillonite et la montmorillonite activée à l'acide.

Sari et Tuzen,⁶⁶ ont comparé l'adsorption du Cd^{2+} sur la kaolinite et la kaolinite modifiée par l'oxyde de manganèse (Mn-O_2). Ils ont montré que la modification de la kaolinite par Mn-O_2 augmente sa surface spécifique de 18.4 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (kaolinite) à 23.25 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ MnO-Kaolinite . D'autre part, la capacité d'adsorption augmente de 14.11 à 36.47 mg/g , respectivement avec la kaolinite et la kaolinite modifiée.

Le pH initial de la solution, temps de contact, la concentration de l'adsorbant, la concentration de cation métallique et la température de la solution. Tous ces facteurs ont des effets importants sur l'élimination du Cd^{2+} de la solution aqueuse.

c. Le cobalt

L'adsorption du Co^{2+} sur la kaolinite a été étudiée par Angove et coll.⁶⁷ Leurs données expérimentales sont conformes au modèle de Langmuir et donnent une capacité d'adsorption

de 1,5 mg/g à 313 K. Bhattacharyya et Sen Gupta⁶⁸ ont suivi le même modèle de Langmuir et ont obtenu des valeurs de capacité d'adsorption de 11,2 (kaolinite), 12,1 (kaolinite activée à l'acide), 28,6 (montmorillonite) et 29,7 mg/g (montmorillonite activée à l'acide). Pour une quantité fixe d'argile, l'adsorption ne dépend pas seulement de la concentration initiale du Co^{2+} (une augmentation de la concentration initial du Co^{2+} implique une augmentation de la capacité d'adsorption), mais elle est également influencée par le pH de la solution aqueuse dans une gamme comprise entre 1,0 à 8,0.⁶⁸ Cependant, les expériences n'ont pas pu être effectuées au-delà de pH = 8,0 car la solubilité du Co^{2+} diminue rapidement entraînant une séparation par précipitation.

L'adsorption du Co^{2+} sur la kaolinite est endothermique^{68,69} accompagnées d'augmentation d'entropie indiquant un état aléatoire à l'interface solide-liquide (solution). Les mêmes résultats ont été trouvés pour l'adsorption sur kaolinite activée par un acide, mais dans le cas de la montmorillonite et de la montmorillonite activée par un acide, l'événement est exothermique.⁶⁸

d. Le cuivre

L'adsorption du Cu^{2+} sur la kaolinite naturelle selon le modèle Langmuir a démontré que la capacité maximale d'adsorption est de 11,0 mg/g.⁶⁹ Ce processus d'adsorption est sensible à la variation de pH dans la gamme 2,0 - 6,0.⁷⁰ A pH 2,0 ; 38,46 % des cations Cu sont retenus alors qu'à un pH de 6,0, ce taux de piégeage passe à 75,27 %. L'adsorption du Cu^{2+} sur la Na^+ -bentonite et la Ca^{2+} -bentonite a été favorisée par l'augmentation du pH avec une capacité maximum d'adsorption selon le modèle de Langmuir de 30,0 et 7,7 mg/g, respectivement.⁶⁴ Lin et Juang⁷⁰ ont modifié les propriétés d'adsorption de la montmorillonite en introduisant du dodécylsulfate de sodium avant l'adsorption du Cu^{2+} . Cependant, la capacité d'adsorption de la montmorillonite modifiée n'a pas significativement changée. De Leon et al.⁷¹ ont trouvé une capacité d'adsorption de 110,0 mg/g pour l'adsorption de Cu^{2+} sur une bentonite greffée par du phénanthroline. Zeng et Jiang⁷² ont quant à eux essayé de modifier la bentonite et la montmorillonite avec incorporation des différentes espèces comme Fe/Al, HDTMA (des ions de Hexadecyltrimethylammonium), et le Fe/Al-HDTMA afin de trouver des adsorbants sélectifs pour le Cu^{2+} . Ils ont constaté que les capacités d'adsorption

des argiles modifiées avaient une absorption maximale de ~ 110 mg/g du Cu^{2+} , environ 10 fois supérieur en comparaison à l'argile non traitée.

Les cinétiques d'adsorption du Cu^{2+} sur des argiles sont globalement assez lentes,⁶⁹ entre 120 min à 360 min.^{73,74} Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez⁶³ ont trouvé une méthode rapide d'adsorption des cations Cu sur la bentonite (95% de Cu^{2+} adsorbé en 30 minutes). Or l'adsorption des ions Cu^{2+} sur la bentonite greffée par la phénanthroline était plus rapide, comme décrit par De Leon et coll.⁷¹ avec une majorité d'adsorption du Cu^{2+} se produisant en moins de 5 minutes.

En se basant sur les paramètres thermodynamiques, Bhattacharyya et Sen Gupta^{73,74} ont également observé un événement endothermique de l'adsorption du Cu^{2+} sur la kaolinite, la montmorillonite et leurs formes modifiées.

e. Le plomb

L'adsorption du Pb^{2+} en solution aqueuse sur la bentonite a été étudiée par Naseem et Tahir⁷⁵ ont montré une bonne capacité d'adsorption du Pb^{2+} , (20 mg du Pb^{2+} , pour 1 g d'argile à un pH de 3,4. La capacité d'adsorption passe de 30 à 94,5% avec une augmentation du pH de la solution de 1,4 à 3,4 et diminue à 40 % à pH 5,0. La capacité maximale d'adsorption du Pb^{2+} sur la bentonite selon le modèle de Langmuir est de 52,6 mg/g.

Bhattacharyya et coll^{76,77} ont testés l'adsorption du Pb^{2+} sur différents adsorbants. L'activation par l'acide augmente le taux de rétention du Pb^{2+} sur la montmorillonite et la kaolinite. Par exemple à un temps d'équilibre de 180 min, une concentration d'argile de 2 g/L, une concentration en Pb^{2+} de 50 mg/L, et une température de 303 K, il a été trouvé que la capacité d'adsorption du Pb^{2+} variait de 9,4 mg/g (TBA-kaolinite) à 12,1 mg/g (kaolinite activée par l'acide) et de 22,2 mg/g (TBA-montmorillonite) à 34,0 mg/g (montmorillonite activée par un acide). L'introduction à la fois de ZrO^- et TBA a pour effet de réduire la capacité d'adsorption. Les temps d'équilibre d'adsorption varient d'une argile à l'autre. A titre d'exemple, Naseem et Tahir⁷⁵ ont rapporté que 96 % du Pb^{2+} a été adsorbé sur la bentonite dans les 10 min de mise en contact alors que ce temps est de 180 min sur la kaolinite, la montmorillonite et leurs formes modifiées^{76,77}. L'adsorption du Pb^{2+} sur l'argile diminue lorsque la température augmente^{76,77} et est, en général, fortement exothermique. L'enthalpie moyenne d'adsorption est de $-58,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ pour la kaolinite, elle diminue à $-31,5$

kJ mol^{-1} pour la kaolinite activée par l'acide. Ce qui montre que les ions Pb^{2+} interagissent plus fortement avec la surface de la kaolinite qu'avec celle de la kaolinite traitée par l'acide. La situation est différente pour la montmorillonite, dont la surface activée par l'acide semble retenir plus du Pb^{2+} . Cependant l'adsorption du Pb^{2+} sur la bentonite est endothermique dans l'intervalle de température de 298 à 323 K.⁷⁵

Par ailleurs, différents types d'adsorbants ont été testés pour l'adsorption du Pb^{2+} . Par exemple, Taty-Costodes et coll.⁷⁸ ont utilisé la sciure de bois avec une capacité d'adsorption variant de 8,45 à 22,22 mg/g, Curkovic et coll.⁷⁹ ont utilisé les scories de four électrique dont la capacité d'adsorption varie de 33,78 à 37,04 mg/g, respectivement, pour une température variant de 293 à 313 K.

f. Le nickel

L'adsorption du Ni^{2+} sur la Na^+ -bentonite et la Ca^{2+} -bentonite a été rapportée par Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez.⁶⁴ Les capacités d'adsorption selon le modèle de Langmuir ont été de 6,3 mg/g et 24,2 mg/g pour la Ca^{2+} -bentonite et la Na^+ -bentonite respectivement. La faible capacité d'adsorption de Ca^{2+} -bentonite était liée à la quantité faible de protons, ce qui implique une faible précipitation du Ni^{2+} . La faible valeur de la capacité d'échange de cations et la charge élevée de Ca^{2+} peuvent également avoir contribué à une adsorption faible. Yavuz et coll.⁶⁹ ont obtenu une capacité d'adsorption de 2,8 mg/g du Ni^{2+} sur la kaolinite.

Plus récemment, l'adsorption du Ni^{2+} en milieu aqueux a été reportée sur la kaolinite, la ZrO-kaolinite, la TBA-kaolinite, la montmorillonite, la ZrO-montmorillonite et la TBA-montmorillonite,⁸⁰ ainsi que la kaolinite et la montmorillonite activées à l'acide.⁷⁴ L'adsorption augmente avec le pH jusqu'à pH = 8 en raison de la précipitation du métal. Il est en même pour l'activation à l'acide. L'équilibre d'adsorption varie en fonction de l'argile, par exemple, Alvarez-Ayuso et Garcia-Sanchez⁶⁴ ont obtenu un temps d'équilibre de 30 min sur Ca^{2+} -bentonite et Na^+ -bentonite, avec 95% ou plus d'adsorption, alors que d'autres études^{69,71,80} ont rapporté un temps d'équilibre de 180 ou 120 min pour Ni^{2+} avec la kaolinite. Ces variations pourraient être attribuées à des différences dans les conditions environnementales, la nature exacte et la composition de l'argile.

g. Le zinc

L'adsorption du Zn^{2+} sur la montmorillonite a été rapportée par Brigatti et coll. (1995).⁸¹ Il a été montré que la montmorillonite possédait une forte affinité pour Zn^{2+} . L'analyse thermique montre un retard de la perte d'eau observé dans la courbe DTG de Zn^{2+} -montmorillonite à 350 °C, ceci est expliqué par la forte liaison de coordination eau- Zn^{2+} .

Mellah et Chegrouche⁸² ont utilisés la bentonite naturelle pour l'absorption de cations Zn en solution aqueuse. Dans la plage de température entre 293 K et 353 K, d'après l'isotherme de Freundlich, la capacité d'adsorption varie entre 2,3 à 8,4 g.L⁻¹ et d'après l'isotherme de Langmuir, elle varie entre 25,8 à 52,9 mg/g.

L'absorption de cations Zn sur la Na⁺-bentonite et la Ca²⁺-bentonite a été reportée par Alvarez-Ayuso et Arcia-Sanchez.⁶⁵ Les isothermes reportées sont de type Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 23,1 mg/g pour la Na⁺-bentonite et seulement de 5,8 mg/g pour la Ca²⁺-bentonite. La modification de la Na⁺-Mt par du SDS modifie les capacités d'adsorption du Zn^{2+} et elle est fortement dépendante du pH. La capacité d'adsorption du Zn^{2+} sur la SDS-Mt augmente significativement avec l'augmentation du pH. D'après l'isotherme de Langmuir, à pH élevée la capacité d'adsorption était maximale ~ 202,9 mmol/kg. Les nombres des sites chargés négativement augmentent, avec l'augmentation du pH ce qui favorise une bonne adsorption du Zn^{2+} .

Les temps d'équilibre pour l'absorption du Zn^{2+} sur la bentonite sont variables mais généralement de l'ordre de 30 min.^{65,71}

Mellah et Chegrouche⁸² ont rapporté un événement exothermique pour l'adsorption du Zn^{2+} sur la bentonite dans la plage de température de 293 à 353 K.

Un travail récent sur le rôle de la modification d'argiles pour améliorer leur capacité d'adsorption par des cations des métaux lourds a été reporté par Zhen Zhu et coll (2013).⁸³ Ils ont montrés que la modification de Na-montmorillonite par des lipopeptides augmente la capacité d'adsorption significativement pour différents cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et Hg^{2+}), en plus d'accélérer l'équilibre d'adsorption (30 min après l'achèvement de la réaction).

B. Les polluants émergents : l'exemple de la sulfadiazine

B.1. Description

Les sulfadiazines sont des antibiotiques sulfamidés. Elles servent à bloquer la production d'acide folique des bactéries et elles agissent comme des inhibiteurs compétitifs de l'enzyme dihydroptéroate synthase (DHPS) et catalyse la conversion de l'acide 4 - aminobenzoïque (PABA) en un nutriment essentiel pour certaines bactéries (Roland et coll. 1979).⁸⁴ Le groupe des sulfonamides ($-\text{SO}_2\text{NHR}_1$)⁸⁵ est utilisé pour le traitement des infections urinaires. Par contre, au cours de la dernière décennie, l'utilisation extensive de ces substances chimiques dans l'élevage a provoqué une contamination environnementale importante.^{86,87} La plupart des antibiotiques sont rapidement excrétés par l'organisme, en l'état ou sous forme de métabolites.^{88,89} La sulfadiazine et ses conjugués sont excrétés et pénètrent dans les compartiments de l'environnement^{90,91} entraînant la formation rapide de résidus non extractibles.^{92,93}

En principe, la sulfonamide (SDZ) peut être présent sous forme cationique, les espèces zwitterioniques, non chargées ou anioniques. **Figure (I.3)** Sur la base des deux valeurs de pKa de 1,57 (forme protoné) et 6,5 (sous forme déprotonée), la sulfadiazine non chargée existe à pH 4 jusqu'à pH 8 environ. À un pH de 7, les formes neutre et anionique sont présentes dans des proportions à peu près égales dans l'environnement.

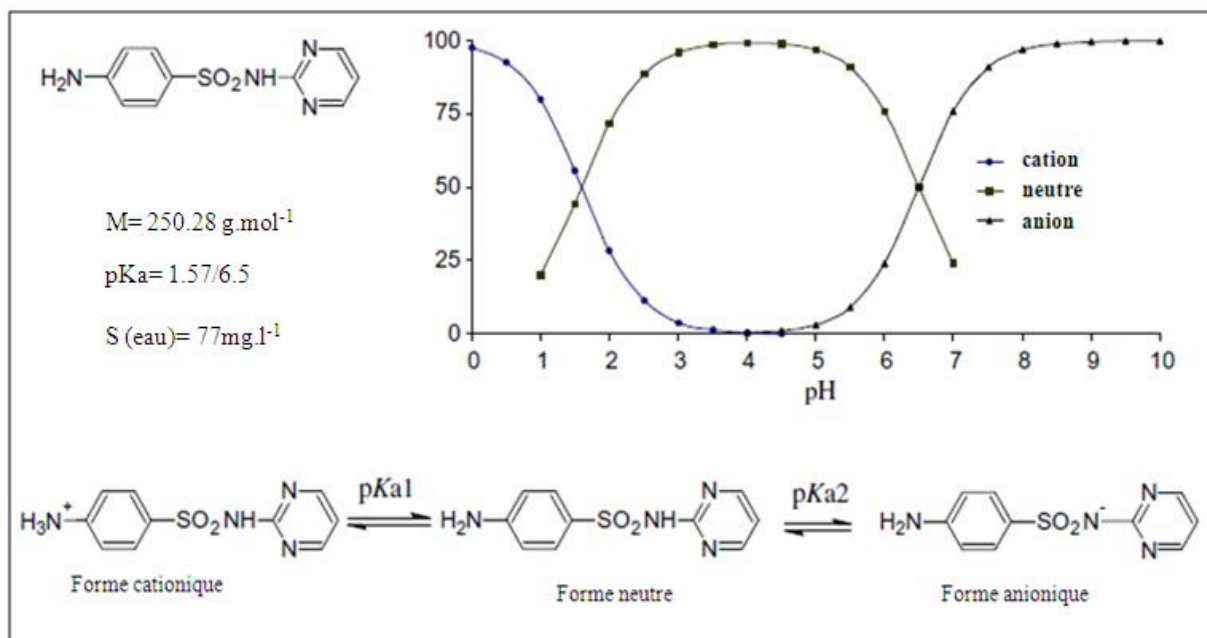


Figure (I.3): Equilibre d'ionisation (Sakurai and Ishimitsu, 1980), % d'ionisation à

*différents pH, structure chimique et propriétés sélectives de sulfadiazine.*⁹⁴

B.2. Complexes de la sulfadiazine avec les cations de métaux lourds

La sulfadiazine, la sulfamérazine et la sulfaméthazine communément appelés « triple médicament sulfamides » et faisant partie de la famille des sulfamides, étaient introduits dans la thérapie médicale parce qu'ils possédaient une forte propriété antibactérienne. Les complexes métalliques de sulfamide, tels que le Cu^{2+} -SDZ, Zn^{2+} -SDZ, Ag^{+} -SDZ, Cd^{2+} -SDZ et Hg-SDZ sont encore utilisés dans le domaine médical comme antiseptique et aussi dans le traitement de brûlures. Les propriétés antimicrobiennes de complexes cation-sulfamide (Ag^{+} -sulfadiazine⁹⁵, Ce^{3+} -sulfadiazine⁹⁶, Ni^{2+} -sulfadimethoxine⁹⁷, Cu^{2+} -sulfacetamide⁹⁸ et Cu^{2+} -sulfadiazine⁹⁹) sont plus élevées que celle du ligand seul^{100,101}.

Hormis ces intérêts biologiques, la présence des cations des métaux lourds dans ces médicaments peut interagir avec d'autres biomolécules présentes et produire des effets potentiellement toxiques. Le devenir de ces médicaments et bien d'autres (ex. les médicaments vétérinaires) préoccupent les chercheurs qui se propagent facilement dans le sol et s'infiltrant dans les eaux souterraines. Ainsi, ils peuvent entrer dans la chaîne alimentaire et avoir un impact sur l'environnement et la santé humaine.⁹¹ Par exemple 50 % de la sulfadiazine prescrit aux animaux sont éliminés sous forme de composé d'origine et 30 % sous forme conjuguée comme les acétyles.^{102,103} Par conséquent, l'étude du mécanisme d'adsorption et de désorption de la sulfadiazine dans les sols est nécessaire pour évaluer sa tendance à la migration dans le sol et pour éviter le risque de contamination des eaux souterraines. Pour cela différentes études ont été reportées sur la complexation et l'adsorption de sulfamides.

La présence de plusieurs groupes fonctionnels dans la sulfadiazine : amine, pyridine sulfonamide d'azote lui confère des propriétés de complexation polyvalente.^{104,105} La sulfadiazine est un amphotère qui possède deux groupes fonctionnels ionisables : les groupes amine et sulfonyl SO_2NH . Elle peut subir une protonation et une déprotonation rapide en changeant le pH. Elle possède deux pK_a ($\text{pK}_{a1} = 1,57$ et $\text{pK}_{a2} = 6,5$) et peut se trouver sous trois formes: anionique, cationique et neutre. Le meilleur taux d'adsorption est atteint à $\text{pH} = 4,5$ c'est-à-dire pour la sulfadiazine neutre. A $\text{pH} < \text{pK}_{a1}$, des protons sont disponibles dans la solution qui peuvent entrer en compétition avec la sulfadiazine protonée, ce qui explique les

faibles taux d'adsorption. Au-delà de 4,5, les espèces neutres sont devenues les formes prédominantes, alors l'interaction avec l'eau est un mécanisme d'adsorption possible entre la sulfadiazine neutre et les surfaces de montmorillonite. A un $\text{pH} > \text{pK}_{\text{a}2}$ les espèces anioniques de sulfadiazine sont dominées et le taux d'adsorption diminue, car les anions s'adsorbent peu sur la montmorillonite.

Dans les complexes de sulfadiazine d'argent¹⁰⁶, les sites actifs sont les atomes d'azote, le sulfonamide et l'O-sulfonique. Dans le complexe de la sulfadiazine de zinc¹⁰⁷, une molécule de sulfadiazine coordonne le Zn^{2+} par l'intermédiaire de l'azote et du sulfonamide et l'autre molécule par l'intermédiaire d'un atome d'azote du cycle pyrimidine. Dans le complexe de la sulfadiazine de cadmium¹⁰⁸, l'atome de cadmium est coordonné par deux molécules de sulfadiazine symétriques à partir des quatre liaisons N (deux sulfonamides et deux amines). Dans le complexe Co-sulfadiazine, la sulfadiazine se comporte comme un ligand anionique bidenté. Le Co^{2+} est coordonné via l'azote de la sulfonamide et l'azote de la pyrimidine de chaque sulfadiazine et deux liaisons de coordination via l'oxygène du méthanol (solvant).¹⁰⁸ En comparant les distances et les angles de liaison dans chacun des complexes métal- sulfadiazine (Ag, Zn, Cd et Hg), il a été trouvé une différence géométrique, expliquée par la différence dans les modes de coordination de chacun de ces cations.

La structure de Cd^{2+} -sulfadiazine est composée d'une chaîne polymère mono-dimensionnelle dans laquelle l'atome de cadmium est coordonné symétriquement à deux sulfonamides et à deux amines de quatre anions sulfadiazine. La coordination géométrique autour du Cd^{2+} est de forme tétraédrique. Or le complexe Zn^{2+} -sulfadiazine montre une coordination du Zn^{2+} , de l'azote de la sulfonamide et de l'atome d'azote du cycle pyrimidine.¹⁰⁸

B.3. Adsorption de sulfadiazine sur des argiles

Dans la littérature, très peu d'études sont consacrées à l'adsorption de la sulfadiazine sur une argile, comparée aux autres biomolécules. De plus, le peu d'études existantes traite différents paramètres (étude cinétique, effet de pH, isotherme d'adsorption et force ionique), mais négligent les analyses spectroscopiques et thermiques.¹⁰⁹

Dans les argiles, l'augmentation de la concentration de Na^+ de 0,01 à 0,1 M diminue le

taux d'adsorption de sulfadiazine. Il est alors conclu que la relation entre la force ionique et le taux d'adsorption de sulfadiazine est inversement proportionnel. D'autre part les tensio-actifs cationiques tel que CTAB n'affectent pas l'adsorption de la sulfadiazine, mais les tensio-actifs anioniques tel que SDBS diminuent le taux d'adsorption de la sulfadiazine et facilitent sa mobilité dans l'environnement, en augmentant sa solubilité.⁹⁹

Une comparaison de l'adsorption de la sulfadiazine dans le sol, en présence et en absence de fumier (lisier de porc) a été entreprise. Cette étude a été faite pour cinq sols différents à différents pH, montrant des différences dans l'échange cationique.¹¹⁰ La quantité de sulfadiazine adsorbée augmente avec le temps et l'équilibre d'adsorption est atteint pour une durée de 50 h. La quantité de sulfadiazine est mesurée par LC-MS/MS.

Toutefois, l'addition de fumier a un effet positif sur la quantité adsorbée. En général, l'adsorption et la désorption de la sulfadiazine sont influencées par le pH du sol (Boxall et coll. 2002)¹¹¹, qui pourrait être liée à l'ionisation de la sulfadiazine amphotère. Dans cette étude et dans tous les sols, la sulfadiazine existe sous forme neutre. Dans la gamme de pH où les espèces neutres dominent ($pK_{a1} < pH < pK_{a2}$), l'adsorption est relativement indépendante du pH (Gao et Pedersen, 2005).¹¹² Quant il y coexistence des formes anionique et neutre à la fois avec une prédominance relative des espèces anioniques (61 % et 81 % en absence et en présence du fumier respectivement) le taux d'adsorption diminue.¹¹⁰ En général, les coefficients d'adsorption de la sulfadiazine sont faibles, indiquant la faible interaction avec le sol. Des autres études ont montré que la sulfadiazine a un potentiel pour atteindre les eaux de surface et les eaux souterraines et que le meilleur coefficient d'adsorption de sulfadiazine est dans les sols à forte teneur en carbone organique et argile, quel que soit la quantité de la sulfadiazine adsorbée. En outre dans la gamme de pH du sol la sulfadiazine n'est pas facilement relarguée.¹¹³

1.4. Matériaux Hybrides Inorganique-Organique Lamellaires

Afin d'augmenter les propriétés d'adsorption de polluants inorganiques et organiques, les chercheurs ont souvent recours à la modification de l'argile via différentes techniques dont l'adsorption d'espèces organiques dans les feuillets, aboutissant ainsi à l'obtention de

matériaux hybrides inorganiques-organiques.

A. Définition

Un matériau hybride est un système organo-minéral ou biominéral. Quand l'une au moins des deux composantes, inorganique ou organique, se situe dans un domaine de dimensions compris entre 0,1 et 10 nm, les matériaux sont des nanocomposites. Ces diverses composantes peuvent être des molécules, des oligomères, des polymères ou des agrégats.

B. Classification

Les matériaux hybrides organo-minéraux peuvent être classés selon la composition chimique massique relative des composantes organique et minérale, la nature des interactions ou des liaisons chimiques qui associent ces deux composantes.

La composition chimique d'un matériau hybride inorganique-organique est un paramètre important gouvernant le comportement physico-chimique et les propriétés. Des matériaux hybrides de deux types sont synthétisés :

- des matériaux dopés contenant une composante mineure inorganique ou organique,
- des matériaux hybrides où les titres en masse des composantes inorganiques et organiques sont du même ordre de grandeur.

Le titre en masse de l'une des composantes de la plupart des matériaux hybrides cités actuellement dans la littérature est souvent situé entre 0,1 et 0,9.

Le second critère repose sur la nature de la liaison entre les composantes minérales et organiques. Il conduit à deux classes :

- Classe I : la liaison entre les deux composantes inorganiques et organiques est une liaison de van der Waals ou une liaison hydrogène,
- Classe II : Les deux composantes sont liées par une liaison covalente forte ou iono-covalente.

Dans certains composés hybrides, les composantes inorganique et organique sont à la fois liées par des liaisons chimiques fortes et faibles. La liaison covalente forte a une influence plus grande sur la structure du matériau final que la liaison de van der Waals faible.

Ces matériaux hybrides sont également inclus dans la classe II.

C. Elaboration

Les matériaux hybrides inorganique-organique lamellaires sont synthétisés selon trois méthodes :

1. l'intercalation d'espèces organiques dans la composante inorganique
2. le greffage d'espèces organiques sur la composante inorganique
3. la synthèse par le procédé sol-gel.

L'effet souhaité lors de la synthèse d'un matériau hybride est une coopération entre les composantes inorganique et organique. Celle-ci permet :

- l'immobilisation d'une espèce organique «fragile» possédant des propriétés intrinsèques
- la diminution de l'intensité de la liaison entre feuillets de la composante inorganique par l'intercalation de la composante organique,
- la préparation d'une structure ouverte accessible à divers réactifs pour des applications en catalyse hétérogène.

Notre travail étant focalisée sur l'intercalation de molécules organiques possédant des fonctions complexantes dans l'argile, seule cette partie sera développée dans la suite de l'exposé.

D. Intercalation de molécules organiques

L'intercalation est l'insertion d'une espèce inorganique ou organique dans la région intermédiaire d'une argile minérale avec conservation de la structure lamellaire. Différents modes d'intercalation d'une composante organique dans un matériau lamellaire existent:

• Transfert électronique

Ce processus est basé sur le pouvoir oxydant de l'élément métallique présent dans le feuillet inorganique, qui va accepter un ou plusieurs doublets d'électrons cédé(s) par l'espèce organique intercalée.¹¹⁴

• Echange d'ions

Ce phénomène est courant dans les matériaux à feuillets positifs ou négatifs. Les cations de compensation sont échangés contre des cations organiques.¹¹⁵⁻¹¹⁷

- **Relargage d'éléments de structure**

Certains composés, possédant des feuillets inorganiques neutres, ont la particularité de libérer des éléments métalliques de structure remplacés par des espèces cationiques restant dans l'espace interfoliaire.¹¹⁸

- **Interaction acide/base**

La présence de protons acides sur la surface du feuillet permet l'introduction d'une molécule à caractère basique, telle une amine, par un processus de protonation.^{119,120}

E. L'exemple de la cystéine

Parmi les nombreux types de composés organiques fondamentaux pour la vie, figurent les acides aminés, unités de base des protéines.¹²¹ Comme la méthionine, la cystéine, contient du soufre et participe à la synthèse du glutathion, une substance fortement antioxydante produite dans l'organisme. Elle est très soluble dans l'eau $S = 280 \text{ g/l}$ à 25°C et possède trois groupements fonctionnels : une fonction carboxyle (COOH), une fonction amine (NH_2) et une fonction thiol. **Figure (I.7).**

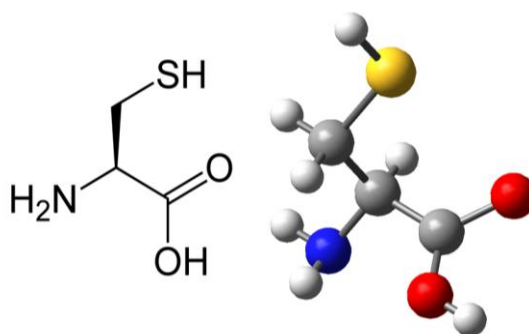


Figure (I. 4): *L- cystéine, représentation de Cram.*

Le groupement thiol est très fragile : il s'oxyde très facilement. Son oxydation conduit à la cystine, qui consiste en deux molécules de cystéine unies par un pont disulfure difficile à réduire en condition abiotique. Une molécule d'eau (H_2O) est le produit secondaire de la création de chaque molécule de cystine **Figure (I.5).**

Comme la cystéine à trois groupes fonctionnels présentant des propriétés acido-basiques, alors la molécule présente trois pK_a différents **Figure (I.6).**

À $\text{pH} < \text{pK}_a(\text{COOH})$ est cationique

À $pK_a(\text{COOH}) < \text{pH} < pK_a(\text{NH}_2)$ est zwitterionique

À $\text{pH} > pK_a(\text{NH}_2)$ est anionique.

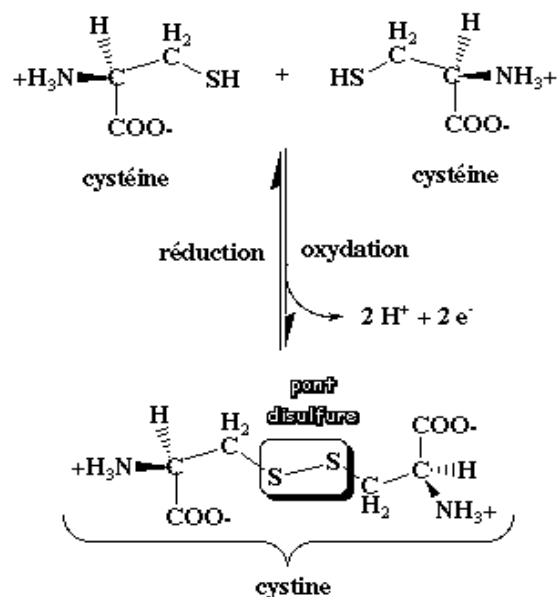


Figure (I.5): Formation de la cystéine. E. Jospord (2005).

L'importance de la cystéine dans notre travail revient à sa structure qui contient trois groupes fonctionnels. Par exemple la fonction thiol présente des affinités pour le mercure et le cadmium, alors que la fonction amine est théoriquement affine pour le cuivre.

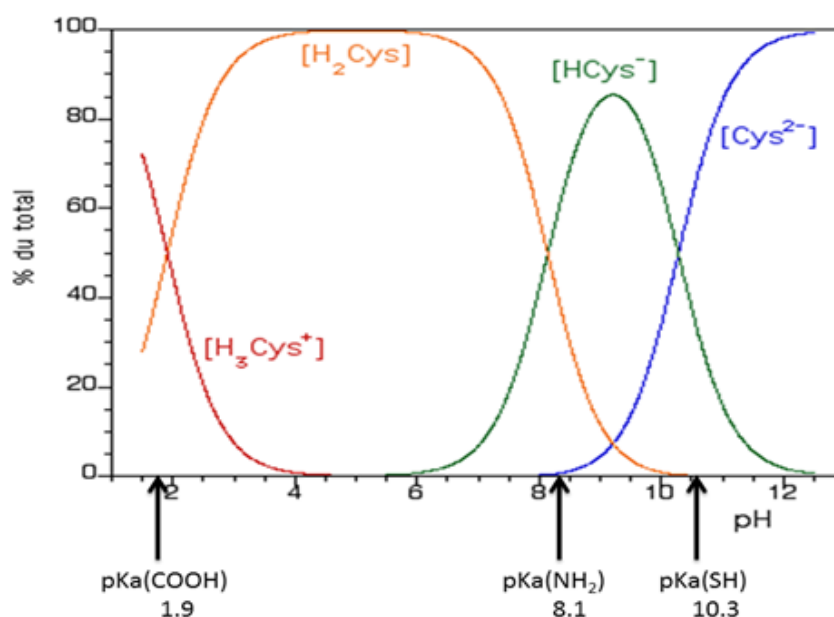


Figure (I.6): Diagramme de spéciation de la cystéine.

1.5. Influence de la matière organique sur la rétention des cations de métaux lourds

La présence de groupes fonctionnels dans la molécule organique influe sur la capacité d'adsorption et la sélectivité envers des cations des métaux lourds des argiles modifiées par cette molécule. Par conséquent, un choix approprié des caractéristiques chimiques de la molécule organique peut optimiser les propriétés d'adsorption des argiles.¹²²

En général, les argiles modifiées par des molécules organiques ayant une affinité élevée pour les métaux lourds ont montré une plus grande résistance à la désorption par rapport aux argiles modifiées par des molécules organiques ayant une faible affinité pour les métaux lourds.

Ces résultats révèlent que les argiles modifiées par des molécules organiques pourraient être utiles comme agents pour éliminer sélectivement les métaux lourds d'une eau contaminée.

En plus, la viabilité de l'utilisation des molécules organiques pour modifier les argiles est intéressante pour minimiser l'impact de l'adsorbant, une fois introduit dans

l'environnement.

Une autre utilité de l'utilisation des argiles modifiées par des molécules organiques est de trouver à la fois une application pour le traitement de l'eau contaminée avec de métaux lourds et des polluants organiques.

L'effet du pH, de la température et de la concentration initiale de l'acide aminé joue un rôle important dans l'adsorption de cet acide aminé par l'argile. L'adsorption de la cystéine dans la bentonite a été reportée en fonction de ces trois effets.¹²³

L'augmentation de la concentration initiale de cystéine induit une intercalation maximale de celle-ci entre les feuillets à pH = 4. Une augmentation de la température pour un temps de contact de 20 h paraît être les conditions optimales.

L'intercalation est induite par échange cationique via le groupe amine protoné de la cystéine, ce qui est confirmée par spectroscopie IR pour la bentonite, cystéine et bentonite-cystéine.¹²³

L'adsorption des espèces organiques avec des fonctions complexantes sur la montmorillonite et la bentonite a été reportée.¹²⁴ Le paramètre majeur était le pH. A titre d'exemple citons : la cystéine, le thiocyanate et la thio-urée. Il s'avère qu'à pH = 3, une grande augmentation de l'espace interfoliaire de la bentonite est constatée en présence de thiocyanate et pour la montmorillonite en présence de cystéine comme l'a montré la DRX. A pH = 8 la d_{001} des deux argiles est en ordre décroissant : thio-urée > thiocyanate > cystéine. L'estimation du rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} donne une indication concernant la quantité de cystéine et de thio-urée adsorbée. Ce qui n'est pas le cas pour le thiocyanate, qui ne réduit pas le Fe^{3+} dans ces conditions. A pH = 3 la cystéine et la thio-urée ne changent pas de manière significative le rapport Fe^{3+}/Fe^{2+} en comparaison avec les argiles seules, mais à pH = 8 la proportion de Fe^{2+} dans la bentonite double en présence de thio-urée et de cystéine.

La réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} dans l'espace interfoliaire de l'argile se fait en présence de ces espèces organiques.

Les spectres FT-IR ont montrés qu'après adsorption de la cystéine et de la thio-urée sur les argiles, la cystine et l'ion c,c'-dithiodiformamidium sont obtenus. Dans le cas du thiocyanate, aucune influence n'a été notée.

Un complément à ce travail a été réalisé en 2009 en utilisant le cystéine-bentonite pour

l'élimination de Cd^{2+} et Pb^{2+} .¹²⁵ Dans les deux cas, la quantité adsorbée de cations métalliques est plus grande avec le cystéine-bentonite qu'avec la bentonite seule. Mais la récupération des métaux à partir de la bentonite est généralement augmentée en présence d'acides aminés tel que la cystéine et la capacité d'adsorption est légèrement diminuée suivant la séquence $\text{Pb} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Zn}$.¹²⁶

La vermiculite présente de bonnes propriétés d'adsorption des ions de métaux lourds en solution aqueuse et une bonne résistance à l'abrasion mécanique.¹²⁷ L'adsorption des ions métalliques sur la vermiculite diminue avec la diminution du pH et l'augmentation de la force ionique. Dans cette étude, les ligands ont été divisés en trois catégories : des ligands qui n'influent pas l'adsorption des métaux sur de la vermiculite : l'acide lactique, l'acide glutamique, l'acide succinique, la cystéine et le tiron; des ligands qui influent l'adsorption de certains métaux, tels que le Cu^{2+} et Ni^{2+} , sur cette argile : IDA, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide oxalique et l'acide malonique; des ligands qui réduisent l'adsorption des métaux sur de la vermiculite à l'exception de: Mn DTPA et NTA; et l'EDTA qui diminue l'absorption de tous les métaux.¹²⁷

Une étude¹²⁸ a été faite dans ce domaine en utilisant la montmorillonite naturelle du Texas après traitement avec du sodium, afin d'obtenir de la Mt-sodique. L'échange cationique (pour Hg^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+}) a ensuite été comparé entre la Mt-sodique et la Mt contenant de la cystéine dans l'espace interfoliaire. Des analyses DRX des argiles ont pu déterminer la distance interfoliaire de l'argile par la mesure de d_{001} . La caractérisation de l'adsorption de la cystéine et les échanges cationiques dans l'espace interfoliaire de l'argile ont été étudiés par thermogravimétrie et spectroscopie de masse.

L'analyse EXAFS montre que le Cu^{2+} et le Cd^{2+} ont une coordination tétraédrique avec les molécules d'eau, tandis que le Hg^{2+} présente dans la structure une coordination déformée, montrant trois distances courtes (1,99 Å) et trois plus longues (2,4 Å).¹²⁹

Les données thermiques d' Hg^{2+} -cystéine-Mt ne révèlent aucune différence significative par rapport à Hg^{2+} -Mt à basse température. Cependant le comportement thermique est complètement différent à température élevée. Le mercure lié au thiol et le mercure lié au carboxylate sont oxydés respectivement dans l'intervalle de température 200, 300 K et 400, 500 K.¹³⁰ Les distances d(S-Hg) obtenues par EXAFS sont 2,38 et 2,93 Å,¹³¹ suggérant ainsi que la réaction de complexation de Hg^{2+} implique à la fois les groupements S-

H, RSS-R et RSSH. La distance d_{001} caractérisé par DRX en fonction de la température montre une diminution jusqu'à la disparition complète à 1100 °C, ce qui prouve la formation de nouvelles phases à haute température. Ils ont montré également que la complexation entre les cations (Cu^{2+} et Cd^{2+}) et la cystéine se fait avec les deux groupements amines et carboxylates.¹³²

Une étude plus récente (2010) compare l'affinité de la cystéine-montmorillonite et de la cystéine-vermiculite dans l'élimination des cations Hg^{2+} .¹³³ Les taux d'adsorption dans les deux argiles sont comparables. Par ailleurs, l'ajout de cystéine augmente la stabilité thermique du mercure adsorbé dans l'espace interfoliaire. Dans le cas des cations Cd, la quantité totale de Cd adsorbé est plus importante sur la vermiculite que sur la montmorillonite à cause de la charge du feuillet et de sa localisation. Le traitement avec la cystéine ne semble pas affecter de manière significative la quantité totale de métal adsorbé. D'autre part une diminution du pH entraîne une fixation faible des différents cations de métaux lourds (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+}).¹³³

Un mode opératoire un peu différent a été réalisé pour l'adsorption du complexe Cd-cystéine sur la kaolinite : le complexe se forme d'abord en solution et est ensuite adsorbé sur la kaolinite.¹³⁴ Le rapport Cd-cystéine est proche de 1:1 et la charge nette est positive. Le complexe est lié sur les sites de kaolinite chargée négativement. Ainsi, la formation du complexe se fait via les groupements thiol et amine est confirmée selon Li et Manning (1995)¹³⁵. Cette caractérisation s'est faite par analyses thermiques (TGA et TD) et spectrométrie de masse.

L'extraction des complexes métalliques à partir des smectites (montmorillonite et beidellite) dépend de la charge des feuillets et de la nature des espèces organiques.¹³⁶ Plusieurs types d'analyse ont été faits pour caractériser les mécanismes d'adsorption de ces complexes dans les smectites. L'analyse élémentaire pour vérifier la quantité d'acide aminé absorbé, la spectroscopie d'absorption atomique pour estimer la quantité de métal retenu, la diffraction de rayon X pour déterminer la distance d_{001} ainsi que la distance interfoliaire, et finalement les analyses thermogravimétriques pour analyser les gaz émis lors de réactions thermiques afin de déterminer la nature des gaz émis en fonction de la température et la spectrométrie d'absorption des rayons X pour étudier environnement atomique de Cu.

Les argiles contenant de la cystéine retiennent plus de Cu^{2+} que celles contenant de la glycine. Il est intéressant de noter que la montmorillonite favorise l'absorption du Cu^{2+} en présence de cystéine tandis que la beidellite favorise l'absorption du Cu^{2+} en présence de glycine. En conclusion le complexe Cu-cystéine est fortement retenu dans l'espace interfoliaire alors que le complexe Cu-glycine l'est beaucoup moins à cause de sa forme cationique qui peut facilement être libérée. Une grande augmentation du d_{001} de montmorillonite est observée dans le cas des composites Cu-montmorillonite cystéine (de 14,5 Å à 19,2 Å) et Cu-beidellite cystéine (de 14,7 Å à 19 Å). Ceci est dû à une expansion des feuillets liée à la présence du complexe Cu-cystéine dans l'espace interfoliaire. Par contre cette augmentation de d_{001} n'est pas la même pour le complexe Cu-glycine dont une légère augmentation de 15,5 Å est constatée dans les deux cas. Par ailleurs, la réaction d'oxydation de la cystéine en cystine est catalysée par les cations Cu^{2+} .¹³⁷ Les résultats des analyses thermiques suggèrent que les complexes métalliques dans la smectite sont stables à température ambiante et qu'ils sont décomposés progressivement au cours du chauffage. Cette évolution se produit principalement dans la gamme de température comprise entre 180 et 400°C (oxydation des espèces organiques). Pour les deux complexes Cu-cystéine et Cu-glycine, le Cu^{2+} est coordonné octaédriquement.

1.6. Complexes cystéine – cations des métaux lourds : l'approche théorique

Comme expliqué plus haut, l'importance de la cystéine dans la complexation est liée à ses groupes fonctionnels (thiol, carboxylate et amine). Différentes études ont insisté sur la chimie de coordination de la cystéine en présence des cations métalliques en se basant sur les spectroscopies vibrationnelles d'une part¹³⁸ et sur les études théoriques d'autre part.¹³⁹

Dans le cas de l'étude théorique, les calculs sont basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Un calcul de l'énergie des différents sites de coordination avec les cations permet d'avoir un bilan énergétique pour chaque type de coordination : la structure la plus stable correspond à l'énergie la plus faible.

D'après l'étude théorique de Belcarsto et coll.¹⁴⁰, la cystéine forme des complexes stables avec tous les ions métalliques, par contre l'ordre de stabilité de ces composés est très différent d'un cas à un autre. Les cations Cu^{2+} et Hg^{2+} réagissent plus favorablement à la

forme zwitterionique de la cystéine, donnant lieu à des complexes dans lesquels ils sont bidentés aux deux fonctions thiol et carboxylate. Les cations Zn^{2+} et Cd^{2+} forment leurs complexes les plus stables avec la conformation de la cystéine neutre dont la coordination dans les deux cas, propose une structure tridentée dans laquelle l'azote aminé est également impliqué. Ceci est expliqué aussi par la nature de la liaison de coordination dont l'interaction entre les ions métalliques et les sites de coordination est essentiellement ionique, bien que le lien avec l'atome de soufre est toujours caractérisé par une contribution covalente faible.¹⁴¹ L'étude de la stabilité du complexe métal-cystéine est expliqué avec toutes les formes ioniques de la cystéine et en même temps selon les différentes orientations des groupes fonctionnels.

Ce type de complexation a également été étudié en se basant sur la spectroscopie IR. La nature de la coordination diffère selon le type de complexe, par exemple dans le complexe Zn-cystéine de type 1:1, i.e. Pour chaque Zn^{2+} il y a une molécule de cystéine, la coordination se fait par les groupes amine et carboxylate, dans le complexe 1:2 la coordination se fait avec les groupes amine et thiol, et dans le complexe 1:4 la coordination se fait par les groupes carboxylate et amine¹⁴² **Figure (I.7).**

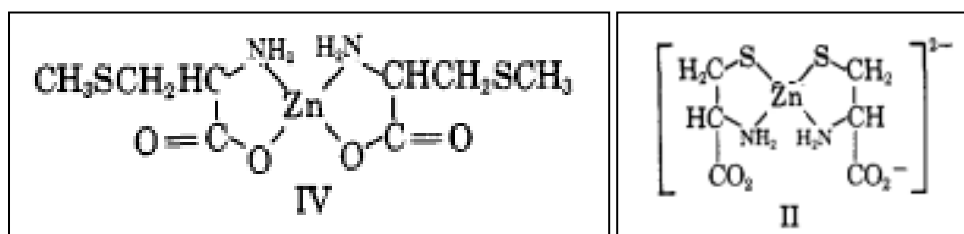


Figure (I. 7): Complexes Zn-cystéine.¹⁴²

Ces résultats sont confirmés par une étude théorique (DFT) et par l'analyse Raman de la cystéine et le complexe Zn-cystéine.

En 2007 le travail autour du complexe Zn-cystéine a été répété. En utilisant les constantes de stabilité déterminées par des mesures potentiométriques.¹⁴³ il a été trouvé que 95 % des cystéines sont liés au Zinc comme $\text{Zn}-(\text{cystéine})_2$, il a été également montré qu'à pH neutre la cystéine perd deux protons par la réaction avec le zinc. Ces protons sont libérés par

les groupes SH et NH_3^+ et la liaison de coordination se fait avec ces deux groupes.

D'autre part, le calcul DFT du système contenant Zn^{2+} et deux cystéines montre que la configuration stable correspond à la hexacoordination du Zn^{2+} , comprenant la participation de deux atomes d'oxygène des deux groupes carboxylates **Figure (I.8)**.

Afin de vérifier les résultats théoriques, les fréquences Raman expérimentales ont été comparées avec celles calculées. La structure optimisée de la cystéine zwitterionique est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Dans le cas de la cystéine anionique, la seule structure stable est celle ayant le groupe carboxylate orienté en direction opposée à celle du thiol. Le spectre Raman résultant des calculs pour le complexe Zn-cystéine montre que les liaisons de coordination se font par les trois groupes de cystéine, en accord avec l'expérience, montrant une préférence pour la formation de liaisons de coordination Zn-N.¹⁴⁴

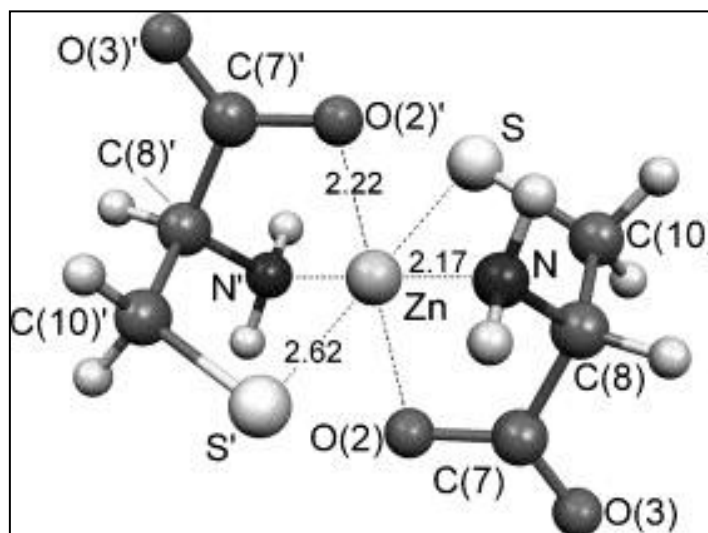


Figure (I.8): Complexe Zn-cystéine.¹⁴⁴

Une analyse IR théorique et expérimentale, ainsi qu'une analyse Raman a été réalisée pour la L-cystéine zwitterionique **tableau (I.3)**.¹⁴⁵

Les liaisons de coordination dans le complexe Cd-cystéine se font entre le Cd-N confirmé par le décalage de bande NH dans les spectres IR et Raman. Le groupe SH de la cystéine montre une bande intense dans le spectre Raman, par contre celle-ci disparaît dans le spectre du complexe Cd-cystéine, ce qui confirme la présence d'une liaison de coordination Cd-S.¹⁴⁶

En conclusion, pour une caractérisation complète des composites cystéine-Mt-cations,

il manque l'analyse en résonance magnétique nucléaire (RMN) et également une étude de modélisation moléculaire pour le système Mt-cystéine-cation, ce qui sera traité dans la partie résultats de notre travail.

Tableau (I. 3): Fréquence IR et Raman de L-cystéine (théorique et expérimentale).¹⁴⁵

	IR (théorique)	IR (expérimental)	Raman
CH₂	1291	1295	1294
NH₃bond sym	1355	1345	1346
CO₂sym	1373	1397	1377
CH₂bond	1455	1424	1424
NH₃bond asym	1590	1574	1581
NH₃bond asym	1637	1611	1603
CO₂str asym	1770	1644	1645
SH_{str}	2617	2546	2540

I.7. Conclusion

L'adsorption des cations des métaux lourds sur l'argile et l'argile modifié ou activé à l'acide a été bien rapportée dans la littérature. Par exemple l'intercalation de la cystéine dans l'argile pour augmenter la capacité d'adsorption des cations des métaux lourds a été étudiée sans déterminer la nature des complexes cystéine-métal à la seine de l'argile. Pour cela notre travail sera important pour caractériser le complexe et comprendre la confirmation et la géométrie de ceci dans l'argile soit par l'analyse spectroscopique ou par l'étude théorique basé sur la modalisation moléculaire.

D'autre part les études concernant la sulfadiazine sont limitées par la complexation de celle-ci avec les cations des métaux lourds en absence de l'argile. Une seule étude d'adsorption de la sulfadiazine sur la montmorillonite a été rapportée, mais cette étude manque aussi l'adsorption des cations des métaux lourds. Dans notre travail on va développer la co-dsorption de la sulfadiazine et les cations des métaux lourds sur la montmorillonite en même temps.

Références

1. H.P. Klug, L.E. Alexander .*Clays and Clay Minerals*.15 (1967) 75–84.
2. J. Alba, J. Lynch, B. Weitz, C. Janiszewski, R. Lutz, A. Sawyer , S. Wood. *Journal of Marketing*. 61 (1997) 38-53.
3. C. Dumat, S. Staunton. *J. Environ. Radioact.* 9 (1999) 50–53.
4. E. Gonzales-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, M. Socias-Viciano, M. Fernandez-Perz ; M.D. Urena-Amate. *Society of Chemical Industry Journal of Chemical Technology Biotechnology*. 74 (1999) 417-422.
5. B. NEERDAEL, M. DE CRAEM. *Acta Geologica of Hungary*. 43 (2000)115-134.
6. S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, « Minéralogie des argiles, Tome 1 : Structure et propriétés physico-chimiques », 2^{ème} édition, INRA : Actualités scientifiques et agronomiques 8, éd. Masson, (1982), p. 182.
7. A. Decarreau. « Matériaux argileux : structure, propriétés et applications (ouvrage collectif) ». Société Française de Minéralogie et Cristallographie, ed. A. Decarreau, (1990), p. 586.
8. M. A. Vicente, J-F. Lambert. *Clays and Clay Minerals*. 51(2) (2003) 168-171.
9. T. J. Pinnavaia. *Science*. 235 (1983) 4595.
10. P. Laszlo. *Science*. 235 (1987) 1473.
11. A. Louloudi, J. Michalopoulos, N.-H. Gangas, N. Papayannakos. *Applied Catalysis. A: General*. 242(1) (2003) 41-49.
12. R. Gregory, D.J.H. Smith, and D.J. Westlake. *Clay Minerals*. 18 (1983) 431.
13. Dow Chemical Company, US Patent, 3432571, 1969.
14. J. A. Ballantine, M. Davies, I. Patel, J. H. Purnell, M. Rayanakorn, K. J. Williams, J. M. Thomas. *Journal of Molecular Catalysis*. 26 (1984) 37.
15. L. Bergaoui, I. Mrad, J-F. Lambert, A. Ghorbel. *The Journal of Physical.Chemistry. B*, 103(15) (1999) 2897-2902
16. M. Sychev, R. Prihod'ko. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 118 (1998) 967-974.
17. F.Kooli, W.Jones. *Clay Minerals*. 32(4) (1997) 633-643.
18. M. M. Mortland, V. E. Berkheiser. *Clays and Clay Minerals*. 24 (1976) 60.
19. M. I. Knudson, J. L. McAtee. *Clays and Clay Minerals*. 21 (1973) 19.
20. J.M. Adams, A. Bylina, S.H. Graham. *Clay Minerals*. 16 (1981) 325.
21. P. Laszlo, J. Vandormael. *Journal Chemistry Letters*. 1988, 1843-1846.
22. Urabe, Kazuo; Koga, Makoto; Izumi, Yusuke. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 12 (1989) 807.
23. J.A. Ballantine, J.H. Purnell, J.M. Thomas. *European Patent Application*.

1981, EP0, 031, 252.

24. J. A. Ballantine. “*Chemical Reaction in Organic and Inorganic Constrained Systems*”. Setton, R., Ed., Reidel : Dordrecht, (1986) p. 197.
25. J.M. Watts and L.M. Schenk. *U.S. Patent*. 360 (23) (1967) 573.
26. H. Suquet, S. Chevalier, C. Marcilly, D. Barthomeuf. *Clay Minerals*. 26 (1991) 49.
27. J. P Ruppert, W.T. Granquist, J.T. Pinnavaia, A.C.D. Newman. *Mineralogical Society Monograph*. 6 (1987) 278.
28. C. Kato, K. Kuroda, H. Takahara. *Clays and Clay Minerals*. 29 (1981) 294.
29. S. Moreno, R. Sun, R. Molina, G. Poncelet. *Journal of Catalysis*. 182(1) (1999) 174-185.
30. M. H. Young, P. J. Wierenga, A. W. Warrick, L. L. Hofmann, S. A. Musil. *Water Resources*. 35 (1999) 3079-3087.
31. H. HARDER. *Chemical Geology*. 10 (1972) 31-39.
32. A.A. LEVINSON., R.W. VIAN. *American Mineralogist*. 51 (1966) 495-498.
33. H. NAKAZAWA, H.YAMADA, K.YOSHIOKA, M. ADACHI, T. FUJITA. *Clay Science*. 8 (1991) 59-68.
34. Y.OTSUBO, C. KATO. *Journal of the Chemical Society of Japan*. 75 (1954) 456-459.
35. M. E. HARWARD, G. W. BRINDLEY. *Clays and Clay Minerals*. 13 (1965) 209-222.
36. T. NAGASE, T. IWASAKI, T. EBINA, H. HAYASHI, Y. ONODERA, N. CHANDRA DUTTA. *Chemistry Letters*. 4 (1999) 303-30.
37. M. REINHOLDT, J. MIEHEÂ –BRENDLEÂ, L. DELMOTTE, R. LE DRED, M.-H. TUILIER. *Clay Minerals*. 40 (2005) 177-190.
38. K. Nakhlé, D. Cossa, G. Khalaf, B. Beliaeff. *Environmental Pollution*. 142 (2006) 73-82.
39. M. Boomfield. “Chemistry and The Living Organism”, 4^{ème} edition, Ed. Masson, Paris, (1987).
40. F.W. Oehme. “Toxicity of Heavy Metals in the Environment”, Part 1 Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, Switzerland (1979)
41. J.W. Moore, S. Ramamoorthy. “Heavy metals in natural waters” (1984), pp. 28–57
42. M.M. El-Amamy, A.C. Chang. “Cadmium in the environment and its entry into terrestrial food chain crops”. (1986), pp. 33–74
43. R.J. Larison, G.E. Likens, J.W. Fitzpatrick, J.G. Crock. *Nature*. 406 (2000) 181–183
44. B. Subramanian, G. Gupta. *Journal of Hazardous Materials*. 128 (2006) 80–83.

45. I.R. Jonasson, R.W. Boyle. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*. 65 (1972) 32-39.
46. R. Hudson, S.. Gherini, W. Fitzgerald, D. Porcella;. *Water Air Soil Pollution.*, 80 (1995) 265–272.
47. S. Mohapatra, L.Nikolova, A.Mitchell.*Journal of Environmental Management*. 83 (2007) 80–92.
48. B.C. Bostick, S. Fendorf, M. Fendorf. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 64 (2000) 247–255.
49. J.R. Dojlido, G.A. Best, “Chemistry of Water and Water Pollution”. (1993).
50. K. Beaugelin- Seiller, O.Simon . J.M.Bonzon, Fiche Radionucléide, Mercure 203 et environnement IRSN, 12/05/2004.
51. R. Lauwerys. « Toxicologie Industrielle et Intoxications Professionnelles ». 3^{ème} Edition, Ed. Masson, (1992).
52. Franck C.L U. « Toxicologie ». ED. Masson, Paris, (1992).
53. K.G. Bhattacharyya, S.S. Gupta. *Advances in Colloid and Interface Science*. 140 (2008) 114–131.
54. K. Mohanty, D. Das, M.N. Biswas. *Adsorption*. 12 (2006) 119-132.
55. P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty. *Journal of Hazardous Materials*. 137 (2006) 464-479.
56. K. Tanabe. In: Anderson JR, Boudart M, editors. “Solid acid and base catalysis; in: Catalysis—science and technology”. New York: Springer –Verlag; (1981). p. 231.
57. Van Olphen H. “An introduction to clay colloid chemistry”. Wiley Interscience (1977). p. 187.
58. G. Suraj, C.S.P. Iyer, M. Lalithambika. *Applied Clay Science*. 13 (1998) 293-306.
59. J.K. Mitchell. “Fundamentals of soil behavior”. 2nd Ed. New York: Wiley; (1993).
60. R. Dahn, A.M. Scheidegger, A. Manceau, E. Curti, B. Baeyens, M.H. Bradbury. *Journal of Colloid Interface Science*. 249 (2002) 8-21.
61. M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici, L. Poppi. *Applied clay science*. 28 (2005) 1-8.
62. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *Journal of Hazardous Materials*. 128 (2006) 247-257.
63. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 46 (2007) 3734-3742.
64. E. Alvarez-Ayuso, A. Garcia-Sanchez. *Clays and Clay Minerals*. 51 (2003) 475-480.
65. H. Jobstmann, B. Singh. *Water Air Soil Pollution*. 131 (2001) 203-215.
66. A. Sari, M. Tuzen. *Applied Clay Science*. 88-89 (2014) 63-72.

67. M.J. Angove, B.B. Johnson, J.D. Wells. *Journal of Colloid Interface Science*. 204 (1998) 93-103.
68. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *Separation Science and Technology*. 42 (2007) 3391-3418.
69. O. Yavuz, Y. Altunkaynak, F. Guzel. *Water Research*. 37 (2003) 948-952.
70. S.H. Lin, R.S. Juang. *Journal of Hazardous Materials*. B92 (2002) 315-326.
71. A.T. De Leon, D.G. Nunes, J. Rubio. *Clays and Clay Miner*. 51 (2003) 58-64.
72. Z. Zeng, J.Q. Jiang. *International Journal of Environmental Studies*. 62 (2005) 403-413.
73. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *Separation and Purification Technology*. 50 (2006) 388-397.
74. K.G. Bhattacharyya, S. Sen Gupta. *The Chemical Engineering Journal*. 136 (2008) 1-13.
75. R. Naseem, S.Tahir. *Water Research*. 35 (2001) 3982-3986.
76. S.Sen Gupta, K.G. Bhattacharyya. *Applied Clay Science*. 30 (2005) 199-208.
77. K.G. Bhattacharyya, S.Sen Gupta. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*. 277 (2006) 191-200.
78. V.C. Taty-Costodes, H. Fauduet, C. Porte, A. Delacroix. *Journal of Hazardous Materials*. B105 (2003) 121-142.
79. L. Curkovic, S. Cerjan-Stefanovic, A. Rastovean-Mioe. *Water Research*. 35 (2001) 3436-3440.
80. K.G. Bhattacharyya, S.Sen Gupta. *Journal of Colloid Interface Science*. 295 (2006) 21-32.
81. M.F. Brigatti, F. Corradini, G.C. Franchini, S. Mazzoni, L. Medici, L. Poppi. *Applied clay science*. 9 (1995) 383-395.
82. A. Mellah, S. Chegrouche. *Water Research*. 31 (1997) 621-629.
83. Z. Zhu, C. Gao, Y. Wu. *Bioresource Technology*. 147 (2013) 378-386.
84. S. Roland, R. Ferone, R. Harvery, V. Styles, R. Morrison. *THE JOURNAL OF Biological CHEMISTRY*. 254 (1979) 10337-10345.
85. G. Huschek, D. Hollmann, N. Kurowski, M. Kaupenjohann, H.Vereecken. *Chemosphere*. 72 (2008) 1448-1454.
86. S. Thiele-Bruhn. *Journal of plant nutrition and soil science-Zeitschrift*. 166 (2003) 145-167.
87. P. Kay, P; Blackwell, A. Boxall. *Environmental Toxicology and chemistry*. 23 (2004) 1136-1144.
88. B. Halling-Sorensen, S.N. Nielsen, P.F. Lanzky. *Chemosphere*. 36 (1998) 357-394.
89. Y. Chander, K. Kumar, S.M. Goyal. *Journal of environmental quality*. 34 (2005) 1952-1957.
90. R.H. Lindberg, P. Wennberg, M.L. Johansson. *Environmental science &*

Technology. 39 (2005) 3421-3429.

91. P. Sukul, M. Spiteller. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. 187 (2006) 67-101.
92. J. Heise, S. Hoeltge, S. Schrader. *Chemosphere*. 65 (2006) 2352-2357.
93. H. Sakurai, T. Ishimitsu. *Talanta*. 27 (1980) 293-298.
94. S. Thiele-Bruhn, D. Peters. *Landbauforschung Volkenrode*. 57(2007) 13-23.
95. E.F. Reynolds. "Martindale: The Extra Pharmacopoeia", 31st ed., Royal Pharmaceutical Society, London, (1996).
96. A. Bult. "Metal Ions in Biological Systems". Marcel Dekker, New York, (1983), pp. 261-278.
97. S.C. Chaturvedi, S.H. Mishra, K.L. Bhargava. *Science and Culture*. 46 (1980) 401-402.
98. F. Blasco, R. Ortiz, L. Perello', J. Borra's, J. Amigo', T. Debaerde-maeker. *Journal of Inorganique Biochemistry*. 53 (1994) 117-126.
99. K. El-Baradie, R. El-Sharkawy, H. El-Ghamry, K. Sakai. *Spectrochimica Acta*. 121 (2014) 180-187.
100. J.R.J. Sorenson. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 16 (1984) 1110 – 1113.
101. E.E. Chufan, J.C. Pedregosa, J. Borra's. *Vibrational. Spectroscopy*. 15 (1997) 191-199.
102. M. Lamshoeft, P. Sukul, S. Zuehlke. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 388 (2007) 1733-1745.
103. M. Grote, A. Vockel, D. Schwarze. *Fresenius Environmental Bulletin*. 13 (2004) 1216-1224.
104. A. Garcia-Raso, J.J. Fiol, G. Martorell, A. Lopez-Zafra, M. Qiros. *Polyhedron*. 16 (1997) 613-621.
105. G.M. Golzar Hossain, A.J. Amoroso, A. BAnu, K.M.A. Malik. *Polyhedron*. 26 (2007) 967-974.
106. D.S. COOK, M.L. TURNER. *Journal of the Chemical Society Perkin Transactions*. 2 (1975) 1021-1025.
107. C.J Brown, D.S. Cook, L. Sengier. *Acta Crystallographica*. 41 (1985) 718-720.
108. L. Menabue, M. Saladini. *Journal Inorganique Biochemical*. 49 (1993) 201.
109. J. Xu1, Y. He, Y. Zhang, L. Li, C. Guo, Y. Wang. *Fresenius Environmental Bulletin*. 20 (2011) 3035-3043.
110. P. Sukul, M. Lamshoft, S. Zuhlke, M. Spiteller. *Chemosphere*. 73 (2008) 1344-1350.

111. A. Boxall, C. Brown, K. Barrett. *Pest management science*. 58 (2002) 637-648.
112. J.A. Gao, J.A. Pedersen. *Environmental Science & Technology*. 39 (2005) 9509-9516.
113. K.M. Doretto, S. Rath. *Chemosphere*. 90 (2013) 2027-2034.
114. G.W. Brindley, R. Bender, S. Ray. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 27(11) (1963) 1129-1137.
115. Y. Yamaguchi, H. Hoffmann. *Colloids and Surfaces*. 121 (1997) 67-80.
116. M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly. *Inorganic Chemistry*. 32(7) (1993) 1209-1215.
117. S.W. Daryn, R. K. Thomas. *Journal of Colloid and Interface Science*. 255(2) (2002) 303-311.
118. R. Brec. *Solid State Ionics*. 22 (1986) 3-30.
119. J. Rouxel, M. Tournoux, R. Brec. "Materials Science Forum Soft Chemistry Routes to New materials-Chimie Douce". Proceedings of the International Symposium Nantes France, (1994), p.152.
120. C. Feragina, M. A. Massuci, A. A. G. Tomlison. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1990, 1191.
121. H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad. *Clay minerals*. 44 (2009) 125-133.
122. M. Cruz-Guzman, R. Celis, M. C. Hermosin, W. C. Koskinen, E. A. Nater, J. Cornejo. *Soil science society of America*. 70 (2006) 215-221.
123. H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad. *Clay minerals*. 44 (2009) 125-133.
124. H.de. Santana, A. Paesano, J. Antonio, C.S. da Costa, E. di Mauro, I.G. de Souza, F. F. Ivashita, C.M.D. de Souza, C.T.B V. Zaia, D. A.M. Zaia. *Amino acids*. 38 (2010) 1089-1099.
125. H. Faghihian, M. Nejati-Yazdinejad. *Jouranl of the Serbian chemical society*. 74(7) (2009) 833-843.
126. K. Fischer. *Water, Air, and Soil Pollution*. 137 (2002) 267-286.
127. M. Malandrino, O. Abollino, A. Giacomino, M. Aceto, E. Mentasti. *Journal of colloid and interface science*. 299 (2006) 537-546.
128. D. Malferrari, M.F. Brigatti, A. Laurora, L. Medici, S. Pini. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 86 (2006) 365-370.
129. M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 68(4) (2004) 781-788.
130. H. Biester, M. Gosar, S. Covelli. *Environmental Science & Technology*. 34 (2000) 3330-3336.
131. M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici, L. Poppi. *Applied clay science*. 28 (2005) 1-8.

132. T. Undabeytia, S.Nir, G. rytwo, E. Morillo, C. Maqueda. *Clays and clay minerals*. 46 (1998) 423-428.
133. D. Malferrari, M.F. Brigatti, A. Marcelli, W. Chu, Z. Wu. *Applied clay science*. 50 (2010) 12-18.
134. E. Benincasa, M.F. Brigatti, D. Malferrari, L. Medici, L. Poppi. *Applied clay science*. 21 (2002) 191-201.
135. M.F. Brigatti, S. Colonna, D. Malferrari, L. Medici. *Geochimica cosmochimica acta*. 68 (2004) 781-788.
136. W.J. Manning, W. Li, S.I. Cohen. *American heart journal*. 130 (1995) 615-617.
137. W. Levason, C.A. McAuliffe, S.G. Murray. *Inorganic and Nuclear Chemistry*. 8 (1972) 97-100.
138. K.A. Kerr, J.P Ashmore. *Acta crystallographica*. B29 (1973) 2124-2127.
139. M. Belcastro, T. Marino, N. Russo, M. Toscano. *Journal of mass spectrometry*. 40 (2005) 300-306.
140. Belcastro, M.; Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M. *J. Mass Spectrom.* **2005**, 40, 300.
141. H. Shindo, T.L. Brown. *Journal of the American chemical society*. 87 (1965) 1904-1909.
142. P. Gockel, H. Vahrenkamp, A. D. Zuberbuhler. *Helvetica. Chimica Acta*. 76 (1993) 511-520.
143. S. Foley, M. Enescu. *Vibrational spectroscopy*. 44 (2007) 256-265.
144. S. Foley, M. Enescu. *Vibrational Spectroscopy*. 44 (2007) 256-265.
145. A. Pawlukojs, J. Leciejewicz, A.J. Rairez-Cuesta, J. Nowicka-Scheibe. *Spectrochimica acta*. 61 (2005) 2474-2481.
146. O. Grisset Faget, J. Felcman, T. Giannerini, A. Claudio, S. Téllez. *Spectrochimica acta*. 61 (2005) 2121-2129.

Chapitre II. Techniques et méthodologies

II.1. Réactifs utilisés

Dans le cadre de l'étude des propriétés d'adsorption des argiles nous avons utilisé plusieurs produits et réactifs. Nous avons principalement étudié la montmorillonite synthétique, mais également la saponite qui, elle, a été utilisée que dans une étude préliminaire¹. Différents adsorbants minéraux et organiques, polluants et ligands ont été utilisés. La L-dopa a été utilisée comme molécule modèle et finalement la sulfadiazine qui peut être à la fois polluant et ligand. Le **tableau (II.1)** montre les différents réactifs utilisés dans la synthèse des différents matériaux d'argile étudiés dans cette thèse.

Tableau (II. 1): Réactifs utilisés.

Réactif	Formule moléculaire	Masse molaire	pureté	Organisme de fabrication
Chloure de cuivre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	170.48	100 %	Merck-Schuchardt
Chlorure de cadmium	$\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	228.35	100 %	Labosi
Chlorure de zinc	ZnCl_2	136.28	98 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de mercure	HgCl_2	271.5	99.5 %	Sigma-Aldrich
Chlorure de cobalt	CoCl_2	129.839	100 %	Merck-Schuchardt
Chlorure de nickel	NiCl_2	129.61	97 %	Alfa Aesar
Chlorure de plomb	PbCl_2	278.11	98 %	Sigma-Aldrich
L- cystéine	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$	121.16	97 %	Sigma-Aldrich
Acétate de magnésium tétrahydraté	$\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	214.45	99 %	Sigma-Aldrich
Acétate de sodium	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	82.03	99 %	Sigma-Aldrich
Alumine	Al_2O_3	101.962	74 %	Sasol
Silice	SiO_2	60.08	-	Degussa
L-DOPA	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_4$	197.19	99 %	Sigma-Aldrich
Sulfadiazine	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$	250.28	99 %	Sigma-Aldrich

II.2. Protocole expérimental

A. Synthèse de la montmorillonite

Dans un bécher de polyéthylène on ajoute à 96 moles d'eau distillé : 0.05 mole de l'acide, 0.05 moles d'acétate de sodium, 0.05 d'acétate de magnésium, 0.225 moles d'alumine et 1 mole d'oxyde de silicium (silice). On laisse la suspension en agitation (maturation) pendant 3 heures, ensuite on transvase dans une chemise téflonnée dans un autoclave. Le traitement hydrothermal a lieu à 220°C pendant une semaine. Le produit est récupéré après lavage à l'eau et séchage à 60 °C pendant 48 h.

B. Fixation de L-cystéine dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite

1g de montmorillonite sont dispersés dans 100 mL d'une solution de L-cystéine de concentration 10^{-1} M. La suspension est laissée sous agitation pendant un temps déterminé ensuite le solide est récupéré après centrifugation et séchage à 70 °C.

C. Echange cationique sur le système montmorillonite-cystéine

1g de montmorillonite est dispersé dans 100 mL d'une solution de cations de métaux lourds (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) de concentration 10^{-2} M, 2.5×10^{-3} M, 10^{-3} M et 10^{-4} M. La suspension est laissée sous agitation pendant un temps déterminé ensuite le solide est récupéré après centrifugation et séchage à 70 °C.

D. Co-adsorption des cations de métaux lourds sur le système montmorillonite-cystéine

1g du composite Mt-cystéine est dispersé dans 100 mL d'une solution contenant à la fois deux cations de concentration $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. La suspension est laissée sous agitation pendant un temps déterminé ensuite le solide est récupéré après centrifugation et séchage à 70 °C.

E. Adsorption de sulfadiazine sur la montmorillonite

Dans un bécher de 250 ml on prépare on une solution de sulfadiazine de concentration 70 mg/l. Puis on ajoute 0.75 g de montmorillonite à 250 ml de la solution de sulfadiazine. La

suspension est laissée sous agitation pendant un temps déterminé ensuite le solide est récupéré après centrifugation et séchage à 70 °C.

F. Echange cationique sur le système montmorillonite-sulfadiazine

1g du composite Mt-sulfadiazine sont dispersés dans 100 ml d'une solution de cations des métaux lourds (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}) de concentration 10^{-2} M). La suspension est laissée sous agitation pendant un temps déterminé ensuite le solide est récupéré après centrifugation et séchage à 70 °C.

II.3. Méthodes d'analyses

Afin d'étudier nos systèmes, il a fallu analyser, estimer, calculer, caractériser et optimiser les différentes conditions expérimentales, pour cela nous avons suivi différentes méthodes et techniques d'analyse pour que nos résultats soient précis et reproductibles. Les détails des techniques utilisées dans notre travail sont résumés ci-dessous.

A. Méthodes d'analyses expérimentales

1. La diffraction de Rayons X sur poudre (DRX)

La diffraction de rayons X sur poudre est utilisée pour l'identification des phases cristallines ainsi que pour l'évaluation de la cristallinité des échantillons en se basant sur l'interaction de radiations électromagnétiques monochromatiques (Rayons X) avec une organisation périodique de diffuseurs atomiques. Toute phase cristalline (solide présentant une disposition périodique de la matière) donnera lieu à un phénomène de diffraction, manifesté par une série de faisceaux diffractés formant des angles 2θ caractéristiques avec le faisceau incident. Les diffractogrammes sont enregistrés sur un diffractomètre de poudres modèle D8 de la société Bruker, géométrie Bragg-Brentano $\theta-\theta$, équipé d'un détecteur Lynxeye, d'un passeur d'échantillon neuf positions permettant d'effectuer des mesures aux angles conventionnels ($2\theta > 4^\circ$) mais également aux petits angles ($0.5^\circ < \theta < 4^\circ$) ainsi que d'une anticathode en cuivre. L'angle mesuré est associé à la distance réticulaire (entre les deux plans) par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n * \lambda \quad (1)$$

où d_{hkl} est la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques de la même famille; θ_{hkl} = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur); n = ordre de réflexion = 1 sur les diffractomètres que nous utilisons; λ = longueur d'onde des rayons X, nous utilisons une anti-cathode au cuivre et utilisons la raie $K\alpha$ du cuivre et donc $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$.

Le disque porte-échantillon comporte une cavité de 20 nm de diamètre et 0,2 mm de profondeur. Les échantillons en poudre sont tassés dans la cavité et arasés avec une lame en verre pour obtenir une surface bien plane dans les plans du porte-échantillon. L'acquisition des résultats est informatisée et régie par le logiciel DIFFRAC. Un programme d'évaluation graphique EVA a permis l'identification des composés par comparaison graphique avec les fiches JCPDS.

2. La spectroscopie infrarouge en mode transmission (IR-TF)

L'appareil utilisé est un spectromètre Vertex 70 (résolution 4 cm^{-1}) équipé de fenêtres en KBr. Le domaine de nombres d'onde est situé entre 400 et 4000 cm^{-1} . Les spectres sont enregistrés en mode transmission sur des pastilles autosupportées ou diluées dans KBr. Celles-ci sont obtenues en broyant une petite quantité du composé à analyser avec du bromure de potassium en poudre. Le mélange subit ensuite une pression d'environ 10 tonnes/cm² dans un moule cylindrique de 13 mm de diamètre.

3. L'Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer les pertes de masse de l'échantillon par rapport à une référence inerte pendant une montée en température sous flux gazeux. Les expériences ont été effectuées sur un appareil SDT Q600 de TA Instruments sous flux d'air industriel (100 mL/min) avec une montée en température de 5 °C/min entre 20 et 800 °C . Nous traçons la vitesse de perte de masse (% par rapport à la masse finale/min) en fonction de la température ($^{\circ}\text{C}$) pour observer clairement les phénomènes thermiques.

Cette méthode nous a notamment permis de quantifier les quantités d'eau et d'espèces

organiques présentes dans les échantillons par l'intégration des pics DTG.

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de fournir des indications sur la nature endothermique ou exothermique des phénomènes qui surviennent lors du chauffage.

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle est destructive contrairement par exemple à la DRX ou à la RMN.

4. RMN ^{13}C

a- Principe

Chaque noyau possède un spin \vec{I} auquel est associé un nombre quantique I appelé nombre de spin. La valeur de spin nucléaire dépend du nombre de masse A et de la charge Z du noyau considéré puisqu'elle est imposée par le nombre relatif de protons et de neutrons qui sont tous deux dotés d'un spin $I = 1/2$. Au moment de spin nucléaire \vec{I} est associé un moment magnétique μ qui lui est colinéaire :

$$\vec{\mu} = \gamma \left(\frac{h}{2\pi} \right) \vec{I}$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique de l'élément considéré et h la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}^{-1}$).

Lorsque l'échantillon solide est placé dans un champ magnétique \vec{B}_0 , tous les noyaux de spin I non nuls sont soumis à diverses interactions d'intensité variable (interaction Zeeman, interaction de déplacement chimique, interaction dipolaire, interaction de couplage scalaire, éventuellement interaction quadripolaire si $I > 1/2$) et s'oriente par rapport au champ magnétique. Le spin peut s'orienter soit parallèlement (état le plus stable, correspondant au nombre quantique de spin, $m_I = +1/2$), soit antiparallèle (état le moins stable, $m_I = -1/2$) au champ magnétique. Ce phénomène, appelé effet Zeeman nucléaire, est à la base de la spectroscopie RMN.

L'application d'une radiation électromagnétique de fréquence ν_0 correspond à $\Delta E = h \nu_0$ soit $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, peut entraîner une transition entre ces deux niveaux. La fréquence à laquelle aura lieu la transition (fréquence de Larmor) va dépendre à la fois du champ

magnétique appliqué et du rapport gyromagnétique de l'élément considéré. Les spectromètres modernes fonctionnent selon la technique de la transformée de Fourier : une impulsion carrée très courte est envoyée à la fréquence de Larmor, puis la réponse de l'échantillon est enregistrée (émission électromagnétique en fonction du temps) : c'est le signal de précession libre ou FID (free induction decay).

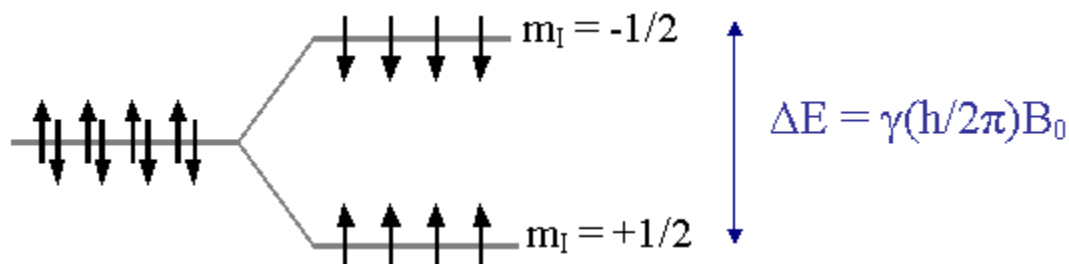


Figure (II. 1) : Effet Zeeman nucléaire pour un spin en présence d'un champ B_0

Si on impose un champ magnétique radiofréquence \vec{B}_1 , perpendiculaire à \vec{B}_0 , l'aimantation macroscopique \vec{M} des spins nucléaires s'écartera de l'axe z. Après interruption de cette impulsion, l'aimantation est alors animée d'un mouvement de précession autour de l'axe z selon la fréquence de Larmor (ν_0). On mesure la composante de l'aimantation dans le plan (x,y) ; ce signal est maximum lorsque l'aimantation a basculé d'un angle $\pi/2$ avec l'axe z.

La transformée de Fourier du FID fournira le spectre de fréquence, indiquant les fréquences de résonance des divers noyaux présents dans l'échantillon.

Comme le nuage électronique écrante le champ \vec{B}_0 , la fréquence n'est plus ν_0 , caractéristique du noyau nu ; la différence de fréquence est due à l'environnement chimique de chaque noyau, et se traduit par l'observation du déplacement chimique δ .

Le phénomène de relaxation induisant la disparition du signal dans le plan (x,y) est appelé relaxation transversale (spin-spin) et le temps de relaxation correspondant notée T_2 . Le phénomène conduisant à la réapparition de l'aimantation selon l'axe z est appelé relaxation longitudinale (spin-réseau) et le temps de relaxation est noté T_1 .

b- Rotation à l'angle magique (MAS)

Pour obtenir de spectres résolus en RMN du solide, on utilise la technique MAS (Magic Angle Spinning), qui repose sur la rotation de l'échantillon autour d'un axe faisant un angle dit « magique » de $\theta = 54,74^\circ$ par rapport au champ statique B_0 .

Dans un liquide, les molécules sont constamment en mouvement et leurs interactions avec les molécules voisines sont naturellement moyennées et ne gênent pas l'observation du signal RMN du noyau. Dans un solide, ces interactions ne sont pas moyennées par le mouvement des molécules ; le signal observé sur un solide en poudre statique montre des pics très larges, dus aux interactions anisotropiques dans les particules orientées de façon aléatoire. La technique MAS permet, en faisant tourner l'échantillon sur lui-même à très haute vitesse (jusqu'à 14 kHz) et en l'inclinant de cet angle « magique », de moyenniser une partie de ces interactions et d'observer le spectre RMN du noyau étudié comme si on travaillait sur un échantillon liquide. Cette valeur particulière de l'angle qui correspond à la racine du polynôme de Legendre de degré 2 permet de moyenniser ces interactions.

Au cours de notre étude, nous nous sommes uniquement intéressés à des noyaux de spin 1/2 : le carbone-13, ^{13}C , et (très peu) le proton ^1H . Contrairement aux protons, le carbone-13 se caractérise par une faible abondance naturelle (1,1%), ainsi que par un rapport gyromagnétique modéré qui contribue à sa faible sensibilité. Pour augmenter cette sensibilité, les spectres peuvent être enregistrés en utilisant, entre autre, la technique de polarisation croisée (cross polarisation ou CP).

c- Polarisation croisée (CP)

La technique de CP (pour Cross Polarisation) réalise un transfert de polarisation des noyaux d'hydrogène (spins abondants) aux noyaux de carbone-13 (spins rares) par l'intermédiaire de l'interaction dipolaire I-S, permettant d'observer avec plus ou moins d'intensité les noyaux ^{13}C en fonction de leur environnement en hydrogène, et d'accumuler rapidement les signaux sans être limité par les temps de relaxation plus longs des noyaux ^{13}C . Ce sont les temps de relaxation des protons qui gèrent l'intervalle de temps entre les impulsions. Comme ces derniers sont généralement beaucoup plus courts que ceux des ^{13}C , le gain de temps est considérable. Il devient alors possible de multiplier le nombre d'acquisitions et d'améliorer ainsi de façon remarquable le rapport signal sur bruit.

Cette technique améliore aussi la sensibilité car la différence de population entre les niveaux magnétiques de l'hydrogène est supérieure à celle entre les niveaux du ^{13}C . En fait, dans un cas optimal, l'aimantation maximale transférée par les protons vers le noyau S est multipliée par le facteur γ_I/γ_S (environ 4 dans notre cas).

La séquence de polarisation croisée consiste à basculer l'aimantation des spins abondants I de 90° . Les spins abondants I se trouvent ainsi verrouillés par l'application d'un champ B_{1I} parallèlement à l'aimantation (« spin-lock »). Ensuite les deux systèmes de spins sont mis en contact pour que s'opère le transfert d'aimantation pendant une durée t_c appelée temps de contact.

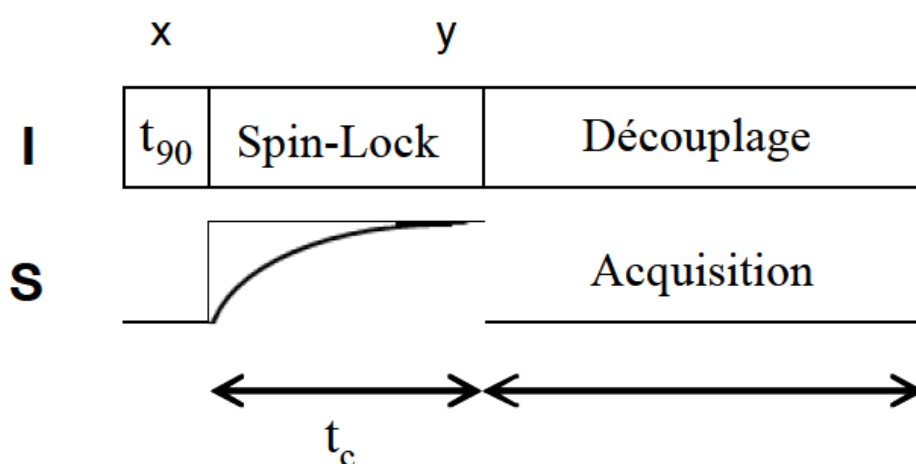


Figure (II. 2) : Schéma de la séquence de Polarisation Croisée (CP).

d- Appareillage et conditions opératoires

Le noyau ^{13}C a une valeur de spin de $1/2$, une abondance naturelle de 1,1 % et un rapport gyromagnétique par rapport à celui du proton de $\gamma_H/\gamma_C = 4$.

L'adamantane, de formule chimique $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, est un composé moléculaire qui consiste en 4 cyclohexanes fusionnés ensemble en conformation de « chaise ». Il sert de référence pour les déplacements chimiques de ^1H et ^{13}C .

Les spectres présentés ont été enregistrés en rotation à l'angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) avec ou sans recours à la séquence de polarisation croisée (CP-MAS : Cross Polarisation with Magic Angle Spinning). Les $t_{1/2}$ du carbone étaient optimisés à environ 6

µs; les délais entre acquisitions CP étaient généralement de 5 s.

Ces spectres ont été obtenus sur un spectromètre (Bruker Avance 500) dont le champ magnétique statique a une intensité de 11,74 Tesla. La fréquence de Larmor du ^{13}C est de 125,77 MHz. Les échantillons en poudre ont été placés dans des rotors en zircone de 4 mm de diamètre, tournant à une vitesse de 10 kHz, ou parfois des rotors de 7 mm tournant à une vitesse de 5 kHz.

5. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière se basant sur la fluorescence de rayons X.

Le bombardement de la matière avec des rayons X, résulte de l'énergie sous la forme rayons X ou émission secondaire de rayons X.

Le principe de cette méthode se résume par l'analyse de spectre des rayons X émis par la matière et qui caractérise la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'échantillon analysé sous forme de poudre fin, on le met dans un porte échantillon et après dans une position à l'intérieur de la machine.

B. Méthodes d'analyses théoriques

1. Principe des calculs ab initio

Modéliser un système c.-à-d. calculer ses propriétés électroniques et les énergies d'interaction afin de déterminer sa structure et sa géométrie réelle.

Choix de la méthode théorique

La première étape de la modalisation est de choisir une méthode de calcul théorique adaptée. En effet, les différentes méthodes disponibles vont permettre une description plus ou moins précise d'un système, le gain en précision se faisant en général au détriment de la taille du système et de l'échelle de temps d'observation accessible. Parmi les grandes familles de

méthodes existantes on peut citer :

- les méthodes basées sur la *mécanique quantique* reposant sur la résolution des équations de Schrödinger ou de Dirac *via* des approximations, qui permettent d'étudier des systèmes jusque dans la description des liaisons chimiques. Ces équations bien que précises permettent d'étudier des systèmes limités en termes de nombre d'atomes (actuellement 1000 atomes max.) et de temps de modélisation de la dynamique (une dizaine de picosecondes).
- les techniques dites *mésoscopiques* (e.g. la dynamique Monte-Carlo) où le système n'est alors plus décrit de manière quantique mais à travers de potentiels empiriques (champs de forces) décrivant les différentes interactions entre atomes permettant d'étudier des systèmes plus grands.
- les techniques dites à *gros grains* (« *coarse grain* ») telle que la dynamique Brownienne où la description du système n'est plus à l'échelle de l'atome mais de groupes d'atomes interagissant entre-eux *via* des potentiels empiriques.

Pour le calcul de propriétés électroniques ou nucléaires telle que les paramètres RMN, IR et les énergies de convergence, une méthode quantique s'avère indispensable. Il en existe trois familles : les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock ainsi que la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT = Density Functional Theory). Comme la **DFT** est une méthode très répandue pour l'étude des solides grâce à un rapport qualité prix très compétitif, notre choix s'est porté sur l'utilisation de cette méthode.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité tire ses origines du **modèle de Thomas-Fermi**, développé par Llewellyn Thomas (1903-1992)² et Enrico Fermi (1901-1954)³ en 1927. La méthode de Thomas-Fermi repose sur un modèle statistique afin d'approximer la distribution électronique autour d'un atome. La base mathématique utilisée était de postuler que les électrons sont distribués de manière uniforme dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque volume.⁴ Pour chaque élément de coordonnées de l'espace volumique d^3r il est possible de remplir une sphère d'espace de mouvement jusqu'au mouvement de Fermi p_f .⁵

$$(4/3)\pi p_f^3(r) \quad (2)$$

La mise en équation du nombre d'électrons en coordonnées spatiales dans cet espace des phases donne :

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \quad (3)$$

La résolution de cette équation pour p_f et sa substitution dans la formule de l'énergie cinétique classique conduit directement à l'obtention d'une énergie cinétique, représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique :

$$T_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r. \quad (4)$$

De cette manière, il leur a été possible de calculer l'énergie d'un atome, en utilisant cette fonctionnelle d'énergie cinétique combinée avec l'expression classique des interactions noyau–électron et électron–électron qui peuvent eux aussi être exprimées en termes de densité électronique.

$$E_{TF}[n] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int n^{5/3}(r) d^3r + \int V_{ext}(r)n(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (5)$$

Bien que cela soit une importante première étape, la précision de l'équation de Thomas-Fermi reste cependant limitée, parce que la fonctionnelle de l'énergie cinétique résultante est approximée mais aussi parce que cette méthode ne tient pas compte de l'énergie d'échange d'un atome, conséquence du principe de Pauli, ni de la corrélation électronique. Une fonctionnelle d'échange énergétique fut ajoutée par Paul Dirac (1902-1984) en 1930.⁶ Cependant, la méthode de Thomas-Fermi-Dirac reste relativement imprécise pour la plupart des applications, la plus grande source d'erreur provenant de l'écriture de l'énergie cinétique qui peut toutefois être améliorée en y ajoutant la correction proposée en 1935 par Carl von Weizsäcker (1912-2007) qui prend en compte le gradient de la densité dans l'expression de la

fonctionnelle de l'énergie cinétique⁷ :

$$T_W[n] = \frac{1}{8} \frac{\hbar^2}{m} \int \frac{|\nabla n(r)|^2}{n(r)} dr \quad (6)$$

La méthode de Thomas-Fermi a été notamment utilisée pour les équations d'états des éléments chimiques⁸, mais sa portée ne peut être guère plus étendue. Edward Teller (1908-2003) a en effet montré en 1962 que la théorie de Thomas-Fermi était incapable de décrire la liaison moléculaire.⁹

2. L'approximation de Hohenberg et Kohn

L'approche développée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn est de reformuler la théorie de la fonctionnelle de la densité proposée par Thomas et Fermi par une théorie **exacte** d'un système à plusieurs corps. La formulation est applicable pour tout système de particules en interaction évoluant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn dans leur article de 1964.¹⁰

Le premier théorème démontre que « pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\underline{r})$, que l'on considérera ici égal au potentiel d'interaction électrostatique attractif $V_{ne}(\underline{r})$ entre un ion et un électron, ce dernier n'est déterminé à une constante additive près, que par la densité électronique $\rho(\underline{r})$ de l'état fondamental ».

Ce théorème a de fortes implications : on va pouvoir calculer l'ensemble des observables du système et particulièrement son énergie totale. En effet, la densité électronique fixant le potentiel extérieur $V_{ext}(\underline{r})$ à partir duquel va être calculé l'hamiltonien \hat{H} , ce dernier, au même titre que ses constituants, s'avère être une fonctionnelle de la densité. Dans ces conditions, l'énergie totale $E[\rho(\underline{r})]$ de l'état fondamental peut s'écrire comme suit :

$$E[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d\underline{r} + F[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r}) V_{ne}(\underline{r}) d\underline{r} + (T_e + V_{ee})[\rho(\underline{r})] \quad (7)$$

où $F[\rho(\underline{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de la densité électronique dans le sens où elle est indépendante du potentiel extérieur.

De plus, et pour plus de commodité, P. Hohenberg et W. Kohn proposent de séparer cette

fonctionnelle en deux termes :

$$F[\rho(\underline{r})] = E_H + G[\rho(\underline{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r}) \cdot \rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + G[\rho(\underline{r})] \quad (8)$$

où E_H est la partie classique de l'énergie d'interaction électron – électron (énergie de Hartree) et $G[\rho(\underline{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité.

Mais avec ce seul théorème, la densité électronique de l'état fondamental n'est pas connue. Pour cela ils ont proposé le second théorème qui va dans ce sens en proposant un principe variationnel tel que « pour toute densité électronique $\rho'(\underline{r}) \geq 0$ différente de $\rho(\underline{r})$ et telle que $\int \rho'(\underline{r}) d\underline{r} = N$ le nombre d'électrons, l'énergie totale $E[\rho'(\underline{r})]$ sera toujours supérieure à l'énergie $E[\rho(\underline{r})]$ de l'état fondamental ». Ce théorème montre que l'énergie apparaît comme une fonctionnelle de la densité, et que pour tout potentiel extérieur, **la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité exacte de l'état fondamental**.

Le problème qui se pose alors est : comment déterminer l'énergie de l'état fondamental et en particulier l'expression de l'énergie cinétique ? En effet, il n'est pas possible, pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Ce problème a été résolu par Kohn et Sham qui ont proposés l'approche orbitale Kohn et Sham.

L'idée que W. Kohn et L. J. Sham ont développé en 1965 consiste à repenser le système réel en un système fictif d'électrons indépendants pour lequel la densité électronique de l'état fondamentale $\rho(\underline{r})$ reste inchangée.¹¹

Ce changement de système implique alors que l'on ne cherche plus à résoudre une équation de Schrödinger à N électrons mais N équations monoélectroniques, chacune caractérisée par une orbitale $\varphi_i(\underline{r})$ à un électron d'énergie ε_i , et ayant pour forme :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\underline{r}) \right] \varphi_i(\underline{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\underline{r}) \quad (9)$$

Où $\varphi_i(\underline{r})$ définit la densité électronique comme :

$$\rho(\underline{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\underline{r})|^2 \quad (10)$$

$V_{eff}(\underline{r})$ correspond au potentiel effectif (ou potentiel de Kohn et Sham) appliqué sur le système électronique et tel que la densité électronique de l'état fondamental reste invariante d'un système à l'autre.

De plus, l'expression analytique de l'énergie cinétique dans ce nouveau système étant connue, la fonctionnelle universelle de la densité peut être écrite comme :

$$G[\rho(\underline{r})] = T_e^{ind}[\rho(\underline{r})] + E_{xc}[\rho(\underline{r})] \quad (11)$$

Avec :

- T_e^{ind} , l'énergie cinétique des électrons indépendants :

$$T_e^{ind}[\rho(\underline{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i[\rho(\underline{r})] | -\frac{\nabla^2}{2} | \varphi_i[\rho(\underline{r})] \rangle \quad (11)$$

- E_{xc} , l'énergie d'échange et corrélation contenant tout ce qui n'est pas connu dans le système et relatif au système d'électrons en interactions :

$$E_{xc}[\rho(\underline{r})] = (T_e[\rho(\underline{r})] - T_e^{ind}[\rho(\underline{r})]) + (V_{ee}[\rho(\underline{r})] - E_H[\rho(\underline{r})]) \quad (12)$$

A ce point du formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale du système peut s'écrire :

$$E[\rho(\underline{r})] = T_e^{ind}[\rho(\underline{r})] + E_H[\rho(\underline{r})] + \int \rho(\underline{r}) V_{ext}(\underline{r}) d\underline{r} + E_{xc}[\rho(\underline{r})] \quad (13)$$

La densité électronique restant inchangée, le potentiel effectif de Kohn et Sham peut être déterminée comme suit :

$$V_{eff}(\underline{r}) = V_H(\underline{r}) + V_{ext}(\underline{r}) + V_{xc}(\underline{r}) = \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r}' + V_{ext}(\underline{r}) + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\underline{r})]}{\partial \rho(\underline{r})} \quad (14)$$

Avec : - $V_H(\underline{r})$, le potentiel de Hartree

- $V_{ext}(\underline{r})$, le potentiel extérieur appliqué sur le système d'électrons en interaction
- $V_{xc}(\underline{r})$, le potentiel d'échange et corrélation

Dès lors, l'énergie totale devient :

$$E[\rho(\underline{r})] = T_e^{ind}[\rho(\underline{r})] + E_H[\rho(\underline{r})] + \int \rho(\underline{r})(V_{eff}(\underline{r}) - V_H(\underline{r}) - V_{xc}(\underline{r})) d\underline{r} + E_{xc}[\rho(\underline{r})] \quad (15)$$

amenant finalement à la formule :

$$E[\rho(\underline{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r})\rho(\underline{r}')}{|\underline{r} - \underline{r}'|} d\underline{r} d\underline{r}' + E_{xc}[\rho(\underline{r})] - \int \rho(\underline{r})V_{xc}(\underline{r}) d\underline{r} \quad (16)$$

Où la somme des énergies ε_i associées aux fonctions d'onde monoélectroniques correspond à l'énergie électronique du système d'électrons indépendants.

Les trois équations (VIII), (XIV) et (XVI) interdépendantes constituent les équations dites de Kohn et Sham et doivent être résolues de manière auto-cohérente telle que l'illustre la **figure (II.3)** ci-dessous.

Dans l'ensemble de nos modélisations, le critère de convergence est tel que la différence d'énergie entre deux pas électroniques doit être inférieure à 10^{-4} eV.

La DFT a été à l'origine principalement développée dans le cadre de la théorie quantique non-relativiste (Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer

Equation de Schrödinger

Il est connu que la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système composé de N électrons et M noyaux caractérisé par une fonction d'onde Ψ dépendant des coordonnées spatiales et du spin électronique de chaque particule, ne trouve pas de solution analytique simple du fait des corrélations entre les mouvements des différentes particules. Pour un système non-relativiste, indépendant du temps et non-magnétique, on obtient l'équation

suivante (écrite en unités atomiques):

$$\hat{H}.\Psi = \left(-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\underline{r}_i - \underline{R}_I|} + \sum_{i<j} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\underline{R}_I - \underline{R}_J|} \right) \cdot \Psi = E \cdot \Psi \quad (18)$$

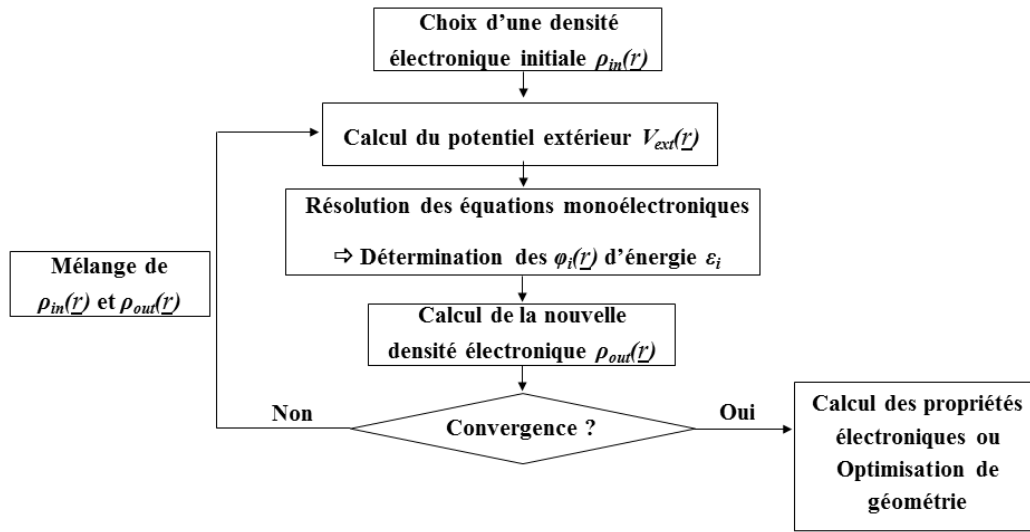


Figure (II. 3): Cycle auto-cohérent électronique pour la résolution des équations de Kohn et Sham.

où \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien du système pour lequel :

- les deux premiers termes correspondent aux énergies cinétiques respectivement des électrons (de masse $m_e=1$) et des noyaux (de masse M_I) avec ∇_i^2 et ∇_I^2 les opérateurs Laplacien du $i^{\text{ème}}$ électron et du $I^{\text{ème}}$ noyau.
- le troisième terme représente l'énergie électrostatique d'attraction entre un ion (de charge Z_I) et un électron (de charge élémentaire $e=1$) avec \underline{r}_i et \underline{r}_j les vecteurs positions électronique et nucléaire.

- les deux derniers termes traduisent respectivement les énergies électrostatiques répulsives entre électrons et entre noyaux.

Afin d'obtenir une solution approchée de cette équation, différentes approximations doivent être faites.

3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Ils ont donné la différence de masse entre les ions et les électrons (la masse d'un proton étant 1836 fois plus grande que celle d'un électron), le système peut être vu comme un ensemble d'électrons en mouvement dans un potentiel constant généré par les noyaux fixes (et donc d'énergie cinétique nulle).

L'équation à résoudre ne fait alors plus intervenir que l'hamiltonien électronique suivant:

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|\underline{r}_i - \underline{R}_I|} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (19)$$

avec \hat{T}_e , l'opérateur énergie cinétique des électrons et \hat{V}_{ee} et \hat{V}_{ne} les énergies potentielles d'interaction électron - électron et noyau - électron.

Mise à part l'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie développée jusqu'ici ne repose sur aucune autre approximation. Toutefois, la détermination exacte de l'énergie d'échange et corrélation n'étant pas possible, celle-ci doit être approximée afin de décrire au mieux le système. Le développement des fonctionnelles d'échange et corrélation étant toujours d'actualité, nous ne présentons ici que les deux approximations historiques :

➤ *L'approximation de la Densité Locale (LDA)* : cette approximation consiste à considérer la fonctionnelle d'échange et corrélation comme une fonction locale de la densité électronique $\rho(\underline{r})$ de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\underline{r})) d\underline{r} \quad (20)$$

avec ε_{xc} l'énergie d'échange et corrélation d'une particule dans un gaz uniforme d'électrons de densité $\rho(\underline{r})$. L'approximation LDA peut être formulée de manière plus générale en prenant en compte le spin de l'électron dans l'expression de la fonctionnelle, on parle alors d'approximation LSDA (pour *local spin density approximation*). Cette approche fut

initialement proposée par John C. Slater (1990-1976)¹² et permet de résoudre certains problèmes liés à une approche LDA, notamment le traitement de systèmes soumis à des champs magnétiques et les systèmes où les effets relativistes deviennent importants

➤ *L'approximation du Gradient Généralisé (GGA)* : cette approximation est une extension de l'approche LDA où en plus de la densité électronique $\rho(\underline{r})$ on considère aussi son gradient $\nabla\rho(\underline{r})$:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\underline{r})] = \int \rho(\underline{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\underline{r}), \nabla\rho(\underline{r})) d\underline{r} \quad (21)$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88)¹³, PW (Perdew-Wang)¹⁴ ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang)¹⁵. La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88)¹⁶, P (Perdew86)¹⁷ ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)¹⁸ sont construites de cette manière.

L'ensemble des fonctionnelles d'échange et corrélation utilisées au cours de cette thèse repose sur cette seconde approximation et particulièrement les fonctionnelles Perdew-Wang 91 (PW91), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) dans sa version initiale et révisée (rPBE)

Approche utilisée : solide périodique infini, ondes planes et pseudopotentiels

a- Approche périodique vs. approche « cluster »

La modélisation d'un solide peut se faire suivant deux approches, soit en le considérant comme une structure infinie (approche périodique), soit en le modélisant comme une structure finie (approche « cluster »).

Cette dernière approche, parfaitement adaptée à l'étude de molécules isolées, l'est beaucoup moins dès lors qu'une surface est mise en jeu. En effet, et par définition, l'approche « cluster » impose que toutes les liaisons pendantes du système soit terminées engendrant par la même des effets de bords non négligeables lors du calcul des propriétés électroniques des

atomes. Et ce, d'autant plus qu'ils sont proches du bord. On se placera de ce fait dans le cadre de l'approche périodique pour laquelle une maille unitaire est répétée par translation dans les trois directions de l'espace. Cette approche périodique, initialement développée pour la description de solides cristallins, repose sur l'utilisation du théorème de Bloch¹⁸ : la périodicité du potentiel $V_{eff}(\underline{r})$ avec le vecteur de maille cristalline \underline{L} ($V_{eff}(\underline{r} + \underline{L}) = V_{eff}(\underline{r})$) amène à une relation de périodicité des états propres $\varphi(\underline{r})$ de l'hamiltonien à un électron, dépendant d'une onde plane fonction d'un vecteur \underline{k} (vecteur du réseau réciproque définissant la première zone de Brillouin) :

$$\varphi(\underline{r} + \underline{L}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{L}} \varphi(\underline{r}) \quad (22)$$

Le choix des points k nécessaires à la représentation spatiale des fonctions d'ondes est réalisé par la méthode de Monkhorst et Pack.

Ce théorème reste applicable à l'étude de systèmes amorphes, présentant des défauts ou tout simplement moléculaires *via* l'utilisation d'une super-cellule suffisamment grande pour que chaque site n'interagisse pas avec son image périodique.

b- Base d'ondes planes

Dans le cadre de cette étude, et parce que nous venons de montrer à travers le théorème de Bloch que les fonctions d'ondes ont intérêt à être représentées par des ondes planes, les calculs sont réalisés en utilisant une base d'ondes planes. Et, bien qu'il en faille un nombre important, leur forme mathématique simple associée à l'utilisation des transformées de Fourier rapide permet de conserver des temps de calculs raisonnables en comparaison par exemple aux bases d'orbitales localisées.

c- Les pseudopotentiels

L'étude d'un système infini amène en général à considérer un grand nombre d'atomes et par conséquent d'électrons ce qui, d'un point de vue calculatoire devient lourd à traiter. Une simplification du système électronique est donc nécessaire et consiste à répartir les électrons en deux composantes suivant leur impact dans la description de la liaison chimique:

- les électrons de cœurs proches du noyau, n'intervenant pas dans la liaison chimique
- les électrons de valence, constituant les couches plus externes de l'atome, intervenant dans la liaison chimique et qu'il est donc nécessaire de « bien décrire ».

L'objectif du pseudopotentiel est alors de décrire précisément les électrons de valence jusqu'à un rayon de coupure délimitant l'interface valence - cœur à partir duquel la description des électrons est fortement simplifiée de telle sorte à varier le moins possible. En effet, dans la mesure où les fonctions d'ondes de valence doivent être orthogonales aux fonctions d'onde de cœur, ces dernières oscillent fortement près du noyau. Oscillations qui nécessiteraient trop d'ondes planes pour être décrites.

4. Optimisation de géométrie

L'optimisation de géométrie consiste à déterminer la géométrie d'équilibre d'un système. Cela implique de pouvoir en évaluer les positions atomiques les plus adaptées.

Pour ce faire et ce, à chaque pas électronique, les forces agissant sur chacun des atomes de la structure sont calculées *via* le théorème d'Hellman-Feynman suivant :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi(\lambda) | H(\lambda) | \Psi(\lambda) \rangle = \left\langle \Psi(\lambda) \left| \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right| \Psi(\lambda) \right\rangle \quad (23)$$

Où correspond ici aux coordonnées de l'atome i que l'on note R_i et qui amène à :

$$F(R_i) = - \frac{\partial E}{\partial R_i} \quad (24)$$

Connaissant l'expression de l'hamiltonien H , on peut alors remonter à celle de la force. La relaxation géométrique est ensuite assurée par une méthode de gradient conjugué et s'arrête

lorsque la variation d'énergie totale entre deux cycles géométriques est inférieure au critère de convergence, dans notre cas 10^{-3} eV.

Si en plus des positions atomiques, il est nécessaire d'optimiser la maille cristalline (volume et forme), un tenseur de contrainte est alors calculé en plus des forces agissant sur chaque atome.

5. Le dynamique moléculaire *ab initio*

La dynamique moléculaire classique est fondée sur la mécanique newtonienne, *i.e.* les propriétés d'un ensemble d'atomes ou particules sont déterminées en étudiant la trajectoire de chaque particule au cours du temps en appliquant les lois de la mécanique classique. On résout donc simultanément, pour tous les atomes i d'un système, les équations classiques du mouvement :

$$F_i = m_i \cdot \gamma_i \quad (25)$$

Où F_i est la somme des forces s'exerçant sur l'atome i , m_i sa masse et γ_i son accélération.

Le point clé est la description des forces d'interaction (ou le potentiel dont elles dérivent) qui peuvent être obtenues soit à partir de solutions approchées (potentiels empiriques ou semi-empiriques), soit à partir des premiers principes de la mécanique quantique : on parle alors de dynamique moléculaire *ab initio*. Nous nous intéresserons particulièrement au dynamique moléculaire *ab initio* de type Born-Oppenheimer qui consiste à considérer uniquement la dynamique des ions et à relaxer à chaque pas géométrique la structure électronique, en comparaison à celle de type Carr-Parrinello qui est une méthode qui introduit explicitement les degrés de liberté électroniques comme variables dynamiques fictifs, menant à un système d'équations couplant les mouvements des électrons et noyaux.

De la même manière que pour l'optimisation de géométrie, les forces agissant sur chaque atome et ce, à chaque pas électronique, sont calculées à partir du théorème d'Hellman-Feynman et l'intégration des équations du mouvement est réalisée par un algorithme de type Verlet permettant de déterminer la nouvelle géométrie du système au

temps $t + \delta t$.

L'ensemble des DM réalisées au cours de ce travail, sauf mention contraire, ont été réalisées avec un pas de temps δt de 2,5 femto secondes ce qui est un intervalle long au vu de la mobilité des atomes et particulièrement du proton. En effet, sa faible masse lui permettrait de se déplacer plus rapidement que les autres plus lourds tels que le carbone rendant incohérent les mouvements atomiques d'une même molécule les uns par rapport aux autres. Ainsi, et afin d'éviter ce problème, la masse du proton a systématiquement été fixée à celle du tritium.

En pratique, dans ce travail, une première étape de dynamique moléculaire *ab initio* à température ambiante (300 K) a été utilisée pour positionner les molécules à la surface de la silice, une optimisation de géométrie étant ensuite effectuée sur les configurations de plus basse énergie obtenues.

6. Logiciels et infrastructures

Parmi les différents programmes disponibles utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, nous en avons essentiellement utilisé:

- Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)^{19,20} (tout d'abord dans sa version 4.6 puis 5.2.11 tenants compte des forces de dispersion) pour la réalisation des optimisations de géométrie et des dynamiques moléculaires *ab initio*
- de l'Université Pierre et Marie Curie à la Direction des Systèmes d'Information UPMC-DSI
- du Centre National de la Recherche Scientifique à l'Institut du Développement et des Ressources en Informatique Scientifique CNRS-IDRIS
- la Commission à l'Energie Atomique au Centre de Calcul Recherche et Technologie CEA-CCRT
- du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur CINES sur les

calculateurs dont les caractéristiques sont le **tableau (II.2)** suivant :

Tableau (II. 2): *Les programmes et les machines utilisés dans notre calcul.*

Platform	Machine \Rightarrow Caractéristiques
UPMC-DSI	PALET \Rightarrow IBM JS21 powerpc GNOME \Rightarrow IBM iDataPlex
CNRS-IDRIS	ADA \Rightarrow Bullx B510, Xeon E5-2680 8C
CEA-CCRT	TITANE \Rightarrow BULL Novascale R422
CEA-CCRT	CURIE \Rightarrow BULL Novascale R422

Références

1. K. El Adraa, V. Timon, J.F. Lambert, A.R Al-Rabaa, F. Jaber, M. Jaber, F. Tielens. *Journal of Physical Chemistry*. 116 (2012) 26414–2642.
2. L.H. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 23 (1927) 542-548.
3. E. fermi. *Rend. Accad. Naz. Lincei*. 6 (1927) 602-607.
4. Robert G. Parr et Weita Yang. *op. cit.*, 47
5. Norman H. March. *op. cit*, p. 24
6. P.A.M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.* 26 (1930) 376-385.
7. C.F. von Weizsacker. *Zeitschrift für Physik*. 96 (1935) 43-444.
8. R.P. Feynman, N. Metropolis et E. Teller. *Physical Review Letters*. 75 (1949) 1561-1573.
9. E. Teller. *Reviews of Modern Physics*. 34 (1962) 627-630.
10. P. Hohenberg, W. Kohn. *Physical Review Letters*. 136 (1964) 864-871.
11. W. Kohn, L.J. Sham. *Physical Review Letters*. 140 (1965).
12. J. C. Slater. *Physical Review Letters*. 81 (1951) 385-390.
13. A. D. Becke. *Physical Review Letters*. 38 (1988) 3098-3100.
14. J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang. *Physical Review Letters*. 54 (1996) 16533-16539.
15. C. Adamo, V. Barone. *J. Chem. Phys.* 108 (1998) 664-675.
16. A.D. Becke. *Physical Review Letters*. 38 (1988) 3098-3100.
17. J.P. Perdew, Y. Wang. *Physical Review Letters*. 33 (1986) 8800-8802 .
18. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Physical Review Letters*. 77 (1996) 3865-3868.
19. Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* 1993, 47, 558.
20. Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* 1994, 49, 14251.

Résultats et Discussion

***Chapitre III. Adsorption de L-Dopa sur la saponite : Approche
combiné entre Expérience et théorie***

Une propriété importante des minéraux argileux de type smectites est leur capacité à adsorber de l'eau en grande quantité dans leur espace interfoliaire, ce qui entraîne une expansion des feuillets de l'argile de plusieurs fois leur épaisseur initiale. Ce processus est connu sous le nom «gonflement des argiles».

Le gonflement est une conséquence de l'intercalation. Dans le domaine des matériaux hybrides, les argiles et les minéraux argileux occupent une place particulière à cause de leur abondance et leur faible coût, tout en constituant un type très spécifique de matrice pour la structuration des composants organiques. L'adsorption et la réactivité de composants (bio)organique tels les acides aminés dans les minéraux argileux ont été largement étudiés car l'argile peut avoir joué un rôle important dans l'évolution chimique et l'origine de la vie sur la terre. En particulier dans la construction de bio-polymères tels que des protéines, et sont également utilisés dans de nombreuses applications industrielles, en particulier dans l'adsorption, la séparation et la vectorisation de molécules organiques.

Les acides aminés sont également importants dans la pharmacologie. Parmi ceux-ci, la L-DOPA (L-3,4-dihydroxyphénylalanine), en tant que précurseur de la dopamine est un neurotransmetteur important qui est couramment utilisé pour le traitement de troubles du système nerveux. Après administration orale, L- DOPA est rapidement adsorbé par l'intestin, puis transformée en dopamine. Si la L-DOPA est prise à haute dosages des effets secondaires apparaissent. Pour éviter ces effets et pour obtenir une meilleure régulation de l'absorption de la L-DOPA, il serait intéressant de la vectoriser sur des matrices inorganiques qui pourraient résulter en une libération retardée ou contrôlée.

Dans cet article, nous présentons des résultats sur l'adsorption de la L-DOPA dans Na-Saponite dans des conditions hydratées et déshydratées. Ce travail est en ligne avec les études antérieures sur la caractérisation de molécules bio-organiques adsorbées sur des matériaux à base de silice.

La saponite étant une phyllosilicate de type 2:1, appartenant au groupe des smectites tri-octaédriques et structuellement identique à la montmorillonite, elle se différencie de la montmorillonite que dans sa composition au niveau du rapport Si/Al dans les sites

tétraédriques. Donc similaire, nous avons étudié cette argile comme système modèle et celle-ci en interaction avec une molécule modèle simple, L-DOPA, contenant les groupes fonctionnels également présents dans la plupart des molécules à caractère polluant et faisant le sujet central de ce travail.

En se basant sur les résultats expérimentaux pour déterminer les quantités d'eau et de L-Dopa et sur la modalisation moléculaire basées sur la théorie fonctionnelle de densité et de la dynamique moléculaire pour expliquer les types d'intercalation et la conformation géométrie, ce travail doit éclairer sur les relations entre expérimental et théorique dans le domaine des recherches scientifiques.

Cet article a été publié et nous le présentons dans cette thèse tel quel.

Adsorption of L-DOPA Intercalated in Hydrated Na-Saponite Clay; a Combined Experimental and Theoretical Study³

III.1 Abstract

The intercalation of L-DOPA into the interlayer space of saponite, a 2:1 phyllosilicate, and the nature of host-guest interactions, are investigated by a combined experimental and theoretical approach. L-DOPA zwitterions are accommodated vertically in the interlayer region as a bilayer of partially interdigitated species. The hydration state of the nanocomposite, as well as the interaction geometry of L-DOPA molecules in the clay interlayer, are determined by periodic DFT calculations and found to be in agreement with experimentally obtained data. New insights in the transport properties for biomolecules in saponite are discussed.

III.2 Introduction

An important property of smectite clay minerals is their ability to adsorb water in large amounts in their interlayer space, thereby resulting in a size expansion of several times their initial thickness. This process is known as clay swelling and plays a key role in various processes such as in mud-rock drilling for oil and gas production.^{1,2}

Swelling is only one example of topotactic intercalation reactions. In the world of hybrid materials, clays and clay minerals occupy a special place because they are readily available at low cost while constituting a very specific type of matrix for the structuring of organic components. Namely, they are made of extended 2D layers that can rather easily be separated from each other and therefore provide a 2D constrained space with tunable thickness. The intercalation of organic molecules in this constrained space, the interlayer, easily provides a specific type of nanocomposites, in which inorganic and organic components regularly alternate on the nanometric scale.³

One group of bio-organic molecules, the amino acids and their derivatives, play a major role in life as building blocks of biopolymers such as proteins and are used in many industrial

³ Ce travail a été publié dans Journal of Physical Chemistry 116 (2012) 26414–26421.

applications, especially in adsorption, separation and vectorization of organic molecules.^{4,5} Over the years, many studies have investigated the intercalation of amino acids or other related molecules into clays for various purposes (See e.g. refs 6-15).

In particular, the adsorption and reactivity of amino acids into clay minerals have been widely studied because clays may have played an important role in chemical evolution and the origin of life on earth (ref 16 and 17 and references cited therein).

Amino acids are also of central importance in pharmacology. Among them, L-DOPA (L-3,4-dihydroxyphenylalanine), as the precursor of dopamine, is an important neurotransmitter that is commonly used for the treatment of neural disorders such as Parkinson's syndrome.¹⁸⁻²⁰ After oral administration, L-DOPA is rapidly absorbed through the bowel, then converted to dopamine by DOPA-decarboxylase.^{21,22} Side effects appear if L-DOPA is taken at high dosages.²³ To avoid these and for better regulation of DOPA uptake, it would be interesting to vectorize it on inorganic matrices that might result in delayed or controlled release. Indeed, vectorization of L-DOPA or of the related dopamine has been attempted by several authors; most relevant to the present work, the intercalation of L-DOPA has been studied in a layered material, Mg/Al-LDH.²⁴ Recently our group investigated L-DOPA interaction with two different trioctahedral smectites, saponite and Laponite®, as well as an amorphous silica (Aerosil 380).^{25,26} This was found to be complicated by the co-occurrence of oxidative polymerization reactions to a material resembling melanin, as reported by others.²⁷

Here we present results on the adsorption of L-DOPA into Na-Saponite in hydrated and dehydrated conditions. This work is in line with former studies on the characterization of bio-organic molecules on silica based materials.²⁸⁻³⁰

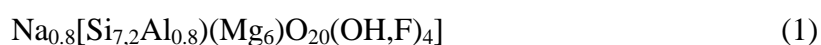
Theoretical methods based on the Density Functional Theory and Molecular Dynamics are employed nowadays to understand and predict several of the above-mentioned phenomena. The importance of theoretical chemistry for intercalated materials is critical since little structural and physical data are available due the nanoscale heterogeneity of these hybrids and the lack of good quality single crystals for diffraction-based characterization and

analysis. In this study, the interaction between expandable clay and a bio-organic molecule derived from an amino acid is investigated, with the aim to understand the early-stage interactions among amino acid groups inside a hydrated clay interlayer.

Previous theoretical studies involving clays and amino acids are rather rare. They have investigated the structure and arrangement of chiral amino acids D-histidine or L-histidine in a hydrated clay,³¹ the catalytic stereoselectivity in adsorption and subsequent reactions of dipeptide stereoisomers forming amide bonds in montmorillonite³² and the prebiotic selection and organization of biomolecules.³³ Some theoretical studies that do not directly involve amino acids, but rather nucleobases, are also relevant because similar adsorption mechanisms may be at play.³³

III.3. Experimental part

Na-Saponite was synthesized according to a previously published procedure,³⁴ having the following chemical formula:



i.e., the Al substitution rate expressed per full unit cell is $x = 0.8$.

L-DOPA (3,4-Dihydroxy-L-phenylalanine, 99.99 wt %) was purchased from Sigma Aldrich. A 2 % (w/w) saponite dispersion was prepared in a $2.70 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ aqueous solution of L-DOPA and the resulting dispersion was stirred for 24 h at room temperature. The pH of the medium was 7.5. The solid was then separated by filtration and dried for 48 h at 60°C.

X-Ray powder diffraction (XRD) was carried out on the final solids with a Bruker D8 Avance diffractometer using the Cu K α radiation (wavelength $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$). The XRD patterns were recorded between 3 and 70° with a step size of 0.05°, and have been discussed elsewhere²⁵ together with TEM characterization. Thermogravimetric analysis (TGA) of the

samples was carried out on a TA Instruments – Waters LLC, SDT Q600 analyzer with a heating rate of $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under dry air flow (100 mL min^{-1}). Prior to thermal analysis, samples were dehydrated by oven-drying (303 K) and then rehydrated under controlled humidity (80 %).

III.4. Theory and Computational Details

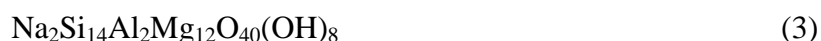
a. Model

The Na-saponite model is constructed started form the crystal structure of saponite. Saponite clay minerals have a general formula $\text{Na}_x(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, where $x = 0.2$ to 1.2 . The synthetic saponite used in the experimental part has $x = 0.8$ (see eq. 1), but the degree of substitution in the model cannot be varied continuously due to the finite size of the unit cell. Therefore, the formula of bulk Na-saponite unit cell used is the proposed model is the following:



In other words x is set equal to 1, slightly overestimating the Al and Na content, which gives a unit cell with a reasonable number of atoms and geometric size.

The model consists in a $(1 \times 2 \times 1)$ supercell See **Figure (III.1)**, with the following general formula:



Once the clay model is built, the interlayer space is expanded to introduce the water molecules and L-DOPA, as observed experimentally:^{25,26,35,36} swelling attributable to DOPA intercalation has been evidenced by XRD as reported in a previous presentation.²⁵

In order to study the effect of hydration, 2 to 20 water molecules in the double unit cell were added and the structures were then optimized, which results in adding a maximum of 10 water molecules per unit cell.

Different geometries are possible for the introduction of L-DOPA inside the clay. Two

L-DOPA molecules are added in the model (double unit cell, that is, one DOPA molecule per unit cell), one pointing up and another pointing down in the interlayer space to preserve the symmetry See **Figure (III. 2)**.

In summary the DOPA-saponite model is constituted of 8 different atomic species: H, C, N, O, Na, Mg, Al, Si and contains from 136 to 196 atoms, depending on the number of water molecules considered.

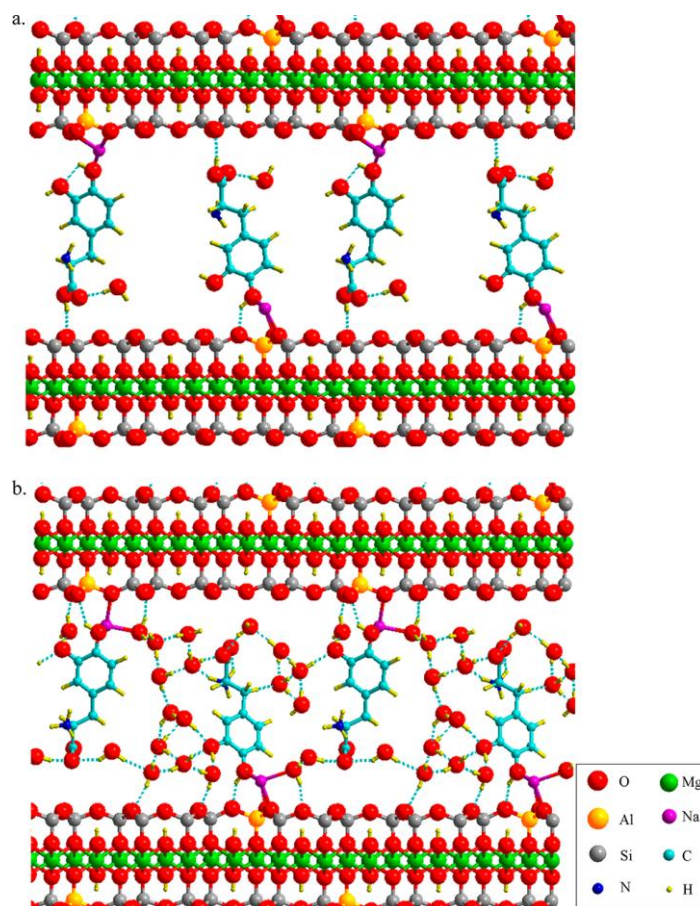


Figure (III. 1): Optimized saponite ($1 \times 2 \times 1$) cell showing possible hydrogen-bond interactions (dashed black lines) in a models (a) containing L-DOPA and 1 water molecule and (b) and L-DOPA and 10 water molecules.

One should notice that theoretical results concern only the intercalated layers. The relative proportion of intercalated vs. unintercalated layers cannot be addressed due to the small scale of the supercell.

b. Computational details

The geometry optimization and minimization of the total energy are performed using the VASP code.^{37,38} In the periodic Density Functional Theory framework used, the Kohn-Sham equations are solved by means of the PW91³⁹ and PBE functionals,^{40,41} already used in former studies.⁴²⁻⁴⁶ The electron-ion interaction is described by the Projector Augmented-Wave method (PAW).^{47,48}

All atom positions and cell parameters of the model are relaxed without geometrical constraints. Optimizations are performed using a Monkhorst-Pack k-point mesh of $6 \times 2 \times 1$, giving a total of 8 k-points for the Brillouin-zone integration. The energy cutoff is of 500 eV, and the potential energy is determined by the full quantum mechanical electronic structure until the total energy differences between the loops is less than 10^{-4} eV.

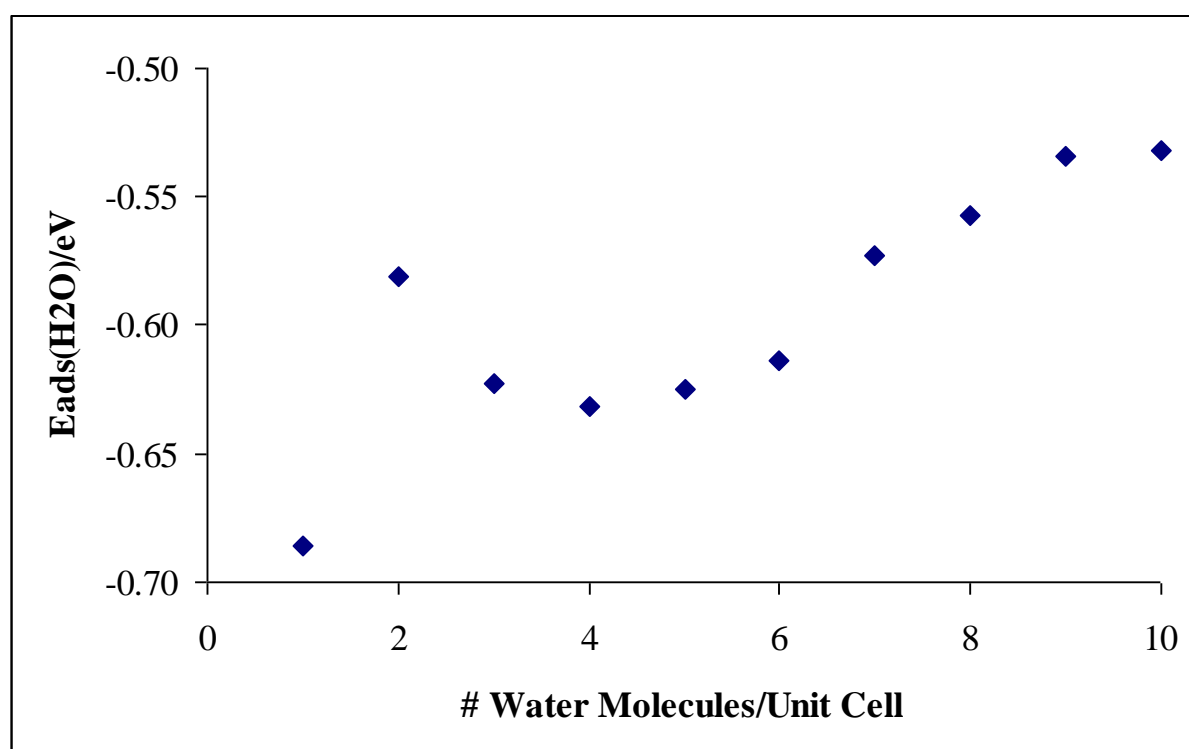


Figure (III. 2): Calculated adsorption energy of a single water molecule within the clay layers versus the number of water molecules present in the unit cell.

One drawback of classical DFT methods is that dispersion interactions are not taken into account. In our systems, it is expected that pure electrostatic forces will dominate compared with the dispersion forces due to the presence of water molecules.

The adsorption energy ΔE_{ads} of water is calculated using equation 4:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{syst}} - (E_{\text{sapo}} + n E_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (4)$$

where E_{syst} , E_{sapo} and $E_{\text{H}_2\text{O}}$, represent the total energy of the system containing n water molecules, the total energy of the system without water, and the total energy of the water molecules, respectively.

Also the adsorption energy per L-DOPA molecule in the saponite clay is calculated using equation 5:

$$\Delta E_{\text{ads}} = \frac{1}{2} (E_{\text{syst}} - (E_{\text{sapo_hydr.}} + 2 E_{\text{DOPA}})) \quad (5)$$

where E_{syst} , $E_{\text{sapo_hydr.}}$ and E_{DOPA} , represent the total energy of the system containing n water molecules and 2 DOPA molecules, $E_{\text{sapo_hydr.}}$ the total energy of the system with n water molecules, and to E_{DOPA} the total energy of the L-DOPA molecule, respectively.

III.5. Results and discussion

Experimental data

XRD patterns revealed²⁵ the expected (hkl) saponite reflections. In the raw saponite, the (001) reflection is observed at 6.2° (2θ) and corresponds to a $d_{(001)}$ of 1.4 nm which represents the thickness of one saponite layer, plus an interlayer space filled with sodium cations surrounded by two water layers. In the DOPA-Saponite composite, (001) and (002) reflections are observed at 8 and 4° (2θ) corresponding to reticular distances of 1.1 and 2.2 nm, respectively. It is most likely that the 1.1 nm value corresponds to the second order diffraction peak of the 2.2 nm one. Therefore, the samples contain stackings of saponite layers

with interlayer spacings much superior to the pristine clays, indicative of intercalation.

On the basis of the basal spacing $d_{(001)}$ of 2.2 nm, and subtracting the thickness of the saponite layer (0.96 nm), the interlayer space is calculated to be 1.28 nm. This spacing can be accounted for if the L-DOPA molecules are accommodated vertically in the interlayer region as a bilayer of partially interdigitated species.

DOPA is a tetra-acid with the following pKa values: 2.32 (-COOH), 8.72 (-NH₃⁺), 9.96 (phenolic -OH), 11.79 (second phenolic -OH). In the deposition solution, speciation favors the zwitterion H₃DOPA[±] (bearing one ammonium and one carboxylate group), with a minor amount of the monoanion H₂DOPA⁻. Zwitterions probably have only a weak electrostatic interaction with the clay material, which bear a substitutional negative charge and at any rate they cannot compensate the negative charge of the layers. The question of the driving force for their intercalation remains therefore open.

In our previous experimental work where intercalation was observed, it was speculated that hydrophobic interactions between parallel aromatic rings of DOPA molecules in the interlayer contributed to stabilize the intercalated forms. There were also indications however of hydrogen bonding between catechol functions OH groups of the saponite layers edges^[10b]. The latter type of interaction is more difficult to investigate, because it is not visible by XRD, and in addition the edge OH content is variable.

The TG and DTG curves in Figure 3 may be separated in three regions. In the 50–100°C range, a large weight loss associated to an endothermic process corresponds to the elimination of physisorbed water (including interlayer water for the saponite). The amount of water lost in this step corresponds to 5.8% (~5 water molecules). Between 150 and 650°, thermal events are only apparent for the DOPA-containing composites and may thus be attributed to the elimination of DOPA-derived organic matter: two successive maxima are observed, respectively in the 250-280 and 400-500° ranges. Quantification of these events indicates that organic matter amounts to 9.8 weight % as related to the inorganic matrix for DOPA-saponite. This may be compared to the amount of DOPA introduced in the dispersion, i.e. 24 weight % with respect to the mass of the matrix. As already reported previously, the

initially translucent dispersion of DOPA-Saponite turned pink 30 minutes after contact and black after 24 h. The observed color changes are easy to understand: the initial red coloration is due to the oxidation of the catechol function to quinone, and the darkening is due to the appearance of polyaromatics upon polymerization. It is assumed that most of the polyaromatics form in the liquid phase since after filtration, a black filtrate containing the polymerized molecule is recovered.

Finally, at 826°C, a sharp event is observed which has been attributed to a dehydroxylation event leading to a phase transition to enstatite (this was verified by XRD of the calcined material.²⁵).

Table (III. 1): Calculated and Experimental Super Cell Parameters and Energy of Saponite^a

Structural formula	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
Na-Saponite						
Na ₁ [Mg ₆ (Si ₇ Al ₁)O ₂₀ (OH) ₄]	0.536	0.927	1.021	87.4	101.2	90.0
Exp. ⁵³	0.530	0.914	0.970-1.021	90.1	97.00	90.0

TEM micrographs exhibit stacked layers with two different $d_{(001)}$ values: 1.1 nm and 2.2 nm.

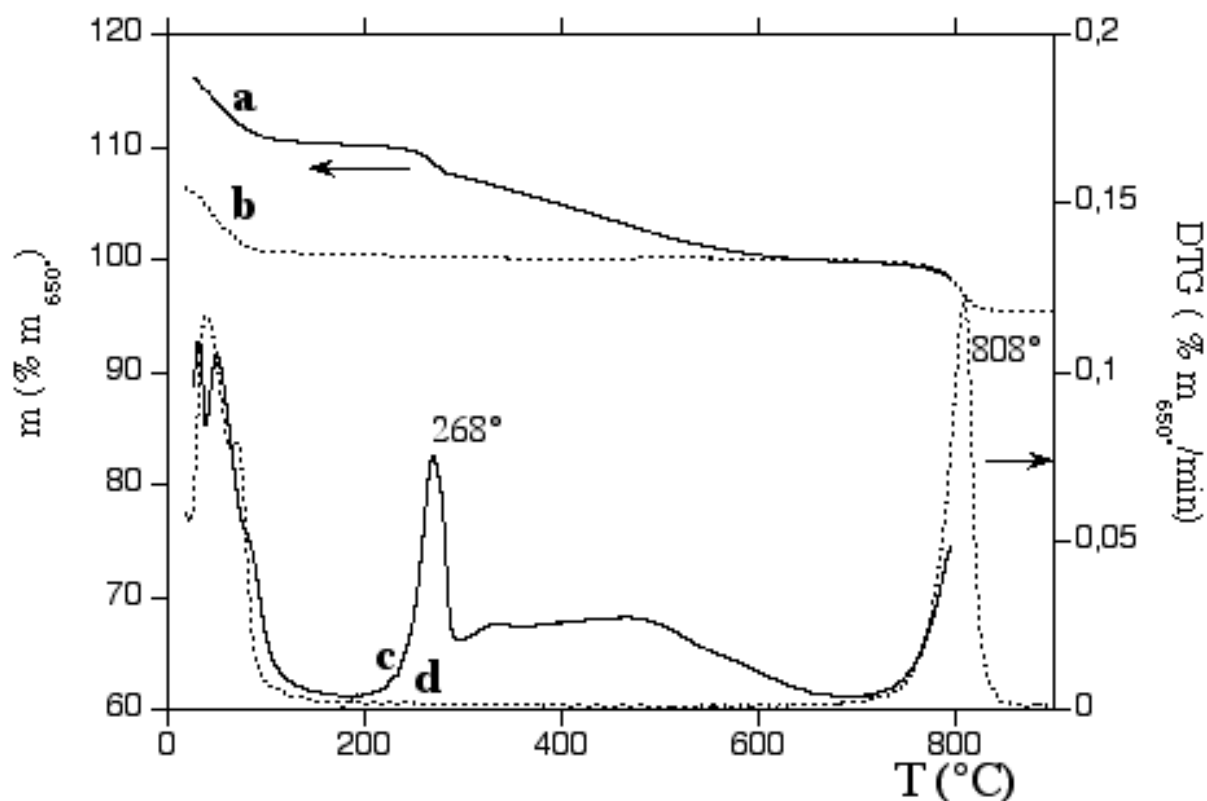


Figure (III. 3): TG (left scale, in weight % of residual mass at 650 °C) of (a) DOPA/saponite and (b) raw Na⁺-saponite; DTG (right scale) of (c) DOPA/saponite and (d) raw Na⁺-saponite.

Molecular modeling results

a. Clay structure

The best agreement with the experiment for the geometrical parameters was obtained with exchange-correlation energies treated using the generalized gradient approximations (GGA) by Perdew and Wang (PW91). The geometry differences determined with LDA and GGA approaches were small. Finally the GGA approach was retained, as it is generally found to give more reliable adsorption energies for a range of molecules on phyllosilicates^{49,50} as well as for the physical properties of water⁵¹ and other hydrogen bonded systems.⁵² Monkhorst–Pack *k-point* convergence was performed resulting in an optimal mesh of $6 \times 2 \times 1$. As shown in Table 1, unit cell equilibrium lattice parameters showed good agreement with

experimental results,⁵³ within 1%.

b. Hydration

Most studies of clay minerals swelling have been carried out with fixed *a* and *b* cell parameters where only the *c* vector or basal spacing ($d_{(001)}$) (perpendicular distance between layers = *z* component of the *c* vector) varied. In the present study all geometrical parameters were relaxed in the energy optimization procedure.

To study the presence of water molecules in the clay interlayer space, we undertook a systematic procedure of adding pairs of water molecules in the $(1 \times 2 \times 1)$ supercell. The same unit cell was used later to study L-DOPA adsorption. After having carefully chosen the starting geometries for optimization, the water adsorption energies were calculated. In Fig. 2, the mean adsorption energy per water molecule is plotted versus the number of water molecules per unit cell $(1 \times 1 \times 1)$.

The adsorption of a single water molecule per unit cell is very favorable due to direct cation-dipole interaction between the Na^+ cation and water molecule; in chemical terms, this can be viewed as coordinative binding. Beyond that point, the following steps of water addition were still much favored, i.e. they were more favorable than water liquefaction (see below), and they were accompanied by an increase in the number of water molecules coordinated to Na^+ . A maximum in the absolute adsorption energy was found at four water molecules per unit cell: the energy of adsorption between 3 and 4 water molecules per unit cell was -0.63 eV/water molecule (-60.8 kJ.mol⁻¹); see **Fig (III. 2)**. This hydration rate is very close to the experimentally found one: 4 to 5 water molecules/unit cell. It is interesting to note that the adsorption energy of water evolves asymptotically towards the autosolvation energy of water. In our model one can notice the beginning of a convergence towards -0.55 eV (-53.0 kJ.mol⁻¹); see **Table (III. 2)**, which is in agreement with results using the autosolvation energy of water calculated with continuum solvation models⁵⁴ (for the sake of comparison, the experimental autosolvation energy of water is -0.28 eV or -27.0 kJ.mol⁻¹).⁵⁵ Of course one should not forget that water molecules do not belong to a bulk phase, but are sandwiched between clay layers and therefore constitute a confined water phase. The high stabilizations

calculated for the first water molecules in our model mean that the saponite is a hydrophilic material, and this is largely due to the presence of the cations in the interlayers. The cations are positioned next to two oxygen atoms of basal hexagonal Si/Al rings. Due to the chosen Si/Al ratio of 7, one Na^+ is situated close to a 6 ring containing two Al atoms. Both Na^+ cations have a coordination of about 5 (2 basal oxygen atoms and 3 water molecules) in the system containing four molecules of water per unit cell. The system containing five water molecules is found slightly less stable (by 0.05 eV/water molecule or 4.8 kJ.mol⁻¹) than the system containing four molecules of water; this energy difference is within the accuracy of the calculation. In this system the Na^+ cation is reaching a coordination number of six.

The relation of the interlayer distance to water insertion is shown in **Figure (III. 4)**. The c parameter increases almost linearly from 0 to 10 water molecules, going from 1.021 to 1.629 nm. These calculated c parameters may be compared with experimental results. The dry saponite has an experimental c parameter of 0.980 nm,⁵⁶ close to the calculated value of 1.021 nm without water molecules. Another stable form is observed for intermediate hydration at 1.2 nm. It is called the “one water layer” form and thought to correspond to 3-coordinated Na^+ ions. It would correspond to the calculated value for 2 to 3 water molecules per unit cell – and thus per Na^+ ion.

In the experiments reported here a c parameter of 1.4 nm is measured from the d_{001} value.²⁶ The experimental value would correspond, according to our theoretical graph, with the presence of 4 or 5 water molecules per unit cell (respectively corresponding to 1.371 and 1.385 nm). Our TGA experiments show²⁶ the presence of approximately five water molecules per unit cell: the calculated c parameter is in very good agreement with the experimental one. In conclusion one can say that the model presented in this work predict well stable configurations of hydrated saponite at the molecular level.

Table (III. 2): Adsorption Energy of Water and L-DOPA in Saponite for Different Degrees of Hydration Calculated Using Equations 4 and 5^a

# water molecules/ unit cell	$\Delta E_{\text{ads}}(\text{H}_2\text{O})$	$\Delta E_{\text{ads}}(\text{L-DOPA})$
0*	-	-0.48
1*	-0.69	-0.41
2*	-0.58	-0.38
3	-0.62	-0.53
4	-0.63	-0.40
5	-0.63	-0.25
6	-0.61	-0.31
7	-0.57	-0.86
8	-0.56	-0.98
9	-0.53	-1.36
10	-0.53	-1.75

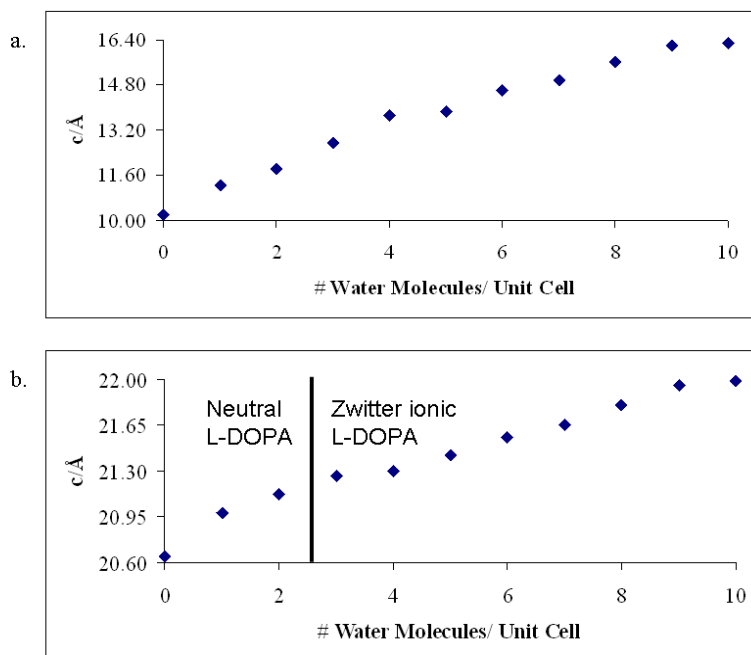


Figure (III. 4): Calculated cell parameter c of saponite without (a) and with (b) L-DOPA versus water content.

c. L-DOPA Adsorption

To study the adsorption of L-DOPA, two molecules were inserted between the interlayer of the clay material represented by a $(1 \times 2 \times 1)$ saponite unit cell, together with an increasing number of water molecules (0 to 10 per unit cell). Two unit cells were used as a super cell in order to improve the symmetry and increase the degrees of freedom of the system.

Two modes of adsorption were first considered, a) standing up and b) lying down in the interlayer. Although the experimental interlayer distance suggest that the L-DOPA molecules adsorb perpendicularly to the clay layer surfaces (standing up), it was interesting to see if a confirmation was found from the theoretically derived energetics. Indeed, after optimization the respective adsorption/interaction energies of L-DOPA with the clay interlayer is 0.30 eV (28.9 kJ.mol⁻¹) in favor of the “standing up” adsorption geometry in dry conditions, (for the neutral form of L-DOPA, not the zwitterionic one, see below). For the hydrated case (zwitterionic form of L-DOPA), the same result was found. Nevertheless, it

should be noted that the energy differences found between both geometries are relatively small and are on the limit of the accuracy of the calculation level used in this calculation. From the investigation and visualization of the non local interactions such as dispersion interactions,^{57,58} which can be estimated from the PBE electron density, it can be shown that the interactions between the L-DOPA molecules stabilize the standing up geometry by what is often called π - π stacking.⁵⁹

The energetically most favorable geometry **Table (III. 2) and Figure (III. 5)** found for the standing-up molecules containing three water molecules per L-DOPA molecule, has the following features **Figure (III. 6)**: L-DOPA is found to adsorb via its catechol moiety, which is close to the basal clay surface. It is actually bound in a cooperative way, involving several interactions. First, there is a direct H-bonding between one of the phenolic groups and an oxide of the layer surface; this phenolic group also directly coordinates to a neighboring Na^+ cation. The second phenolic group is indirectly bound to the clay layer, via a hydrogen-bonded water molecule. Finally the carboxylic group is interacting with one water molecule, which is on its turn interaction with another water molecule in interaction with the sodium cation and the layer surface.

It is clear that the water molecules are all located close to the clay basal surface and not between the L-DOPA aromatic rings.

We have studied other conformations of perpendicular DOPA molecules, where the carboxylic acid/carboxylate moiety was closer to the clay layer than the catechol end (simultaneous interaction through both groups is not compatible with the interlayer spacing). The interaction energy difference between an adsorption via the catechol moiety or the carboxylate group is about 0.15 ± 0.10 eV, over the range of 0 – 10 water molecules per unit cell, in favor of the catechol moiety, in agreement with experiment.²⁵

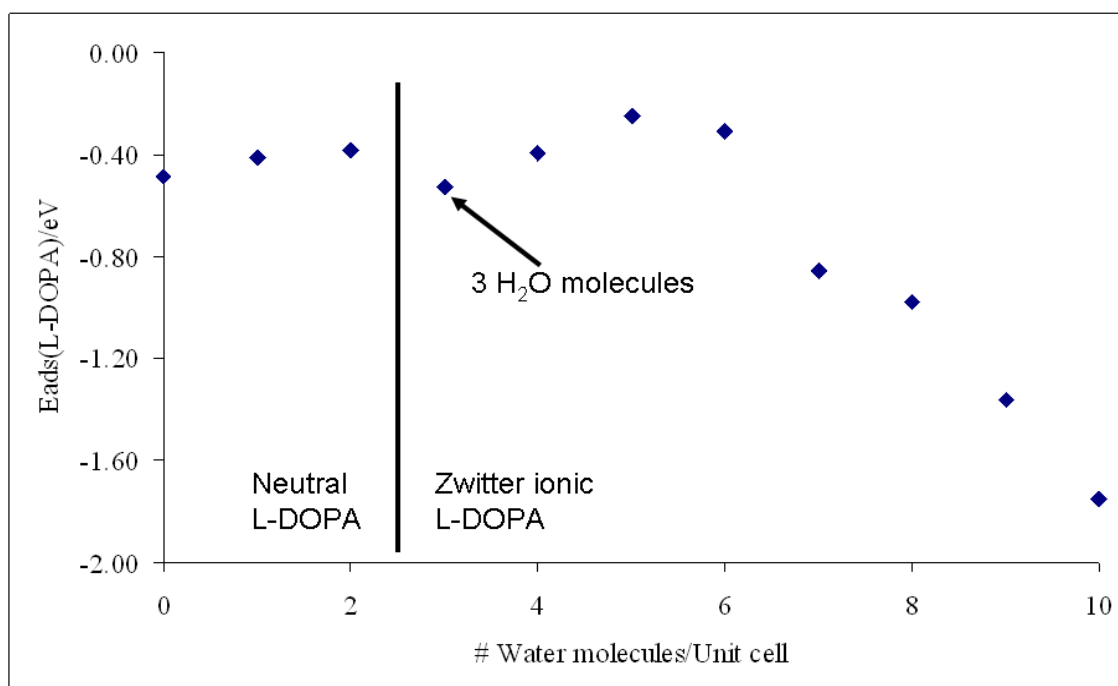


Figure (III. 5): Calculated adsorption energy of one L-DOPA molecule per water molecule added within the clay layers in a single unit cell.

Interesting results on the solvation of L-DOPA molecules in the interlayer of Na-saponite are found when the degree of hydration is varied. In “dry” conditions (no added water, L-DOPA is more stable in its neutral form, H₃DOPA with –COOH and –NH₂ functions (adsorption energy -0.48 eV or -46.3 kJ.mol⁻¹), than in its zwitterionic form (H₃DOPA[±] with –COO⁻ and –NH₃⁺, adsorption energy -0.20 eV or -19.3 kJ.mol⁻¹). Progressively increasing the number of water molecules leads to a relative stabilization of the zwitterion. This switch is observed after adding 3 water molecules per unit cell.

Such a behavior was not unexpected. Indeed, it has long been known that a minimum number of water molecules is required to stabilize the zwitterionic form of amino acids over the neutral one, and the question has been studied in detail in the case of glycine.⁶⁰⁻⁶³

Furthermore, Rimola et al. have shown that even when glycine is adsorbed on silica, a minimum number of microsolvating water molecules is still necessary to stabilize the zwitterion.⁶⁴ Obviously, this rule is also valid for L-DOPA in a smectite clay.

The hydration corresponding to the neutral-zwitterionic transition corresponds to a local minimum in the adsorption energy (most negative value) for L-DOPA See **Figure (III. 5)**. But after adding 6 molecules of water per unit cell, the L-DOPA interaction energy increases further (the adsorption energy becomes more negative). An H-bond network involving the water molecules, but also the amino, carboxylic, and catechol groups of L-DOPA stabilizes the system.

The supercell geometry depends on the water content as following See **Table (III. 2)** and **Figure (III. 4)**: In its dehydrated form the unit cell parameter c is found to be 2.064 nm. When a first water molecule is introduced between the saponite layers containing L-DOPA the c parameter increases by 0.035 nm. Further hydration of the system increases the unit cell parameter c by 0.015 nm for each water molecule added to the system. One may recall that for the hydrated system without L-DOPA the c parameter increases almost linearly with the increase of the number of water molecules per unit cell.

Experimentally a c value of ~2.2 nm is observed, which would correspond experimentally with a water content of 3 molecules per unit cell. According to the experiment^{[10b],[2]} the water uptake in saponite corresponds usually to 2 water molecules per unit cell up to a maximum of 6 molecules, corresponding to 4 - 12 in the (1×2×1) super cell. In our previous paper,²⁵ we obtained experimentally 3 water molecules per unit cell, which is in good agreement with our present theoretical results (3 water molecules co-adsorbed with L-DOPA, See **Figure (III. 6)**). The theoretically calculated c parameter corresponding to the uptake of 3 water molecule is equal to 2.127 nm. As in the case of the pure water/clay system (cf. supra), the calculated c parameter value is close to the experimentally observed one based on the experimental error on one hand, and the computational error due to the complexity of the calculation on the other hand (a few hundredths of a nm difference)..

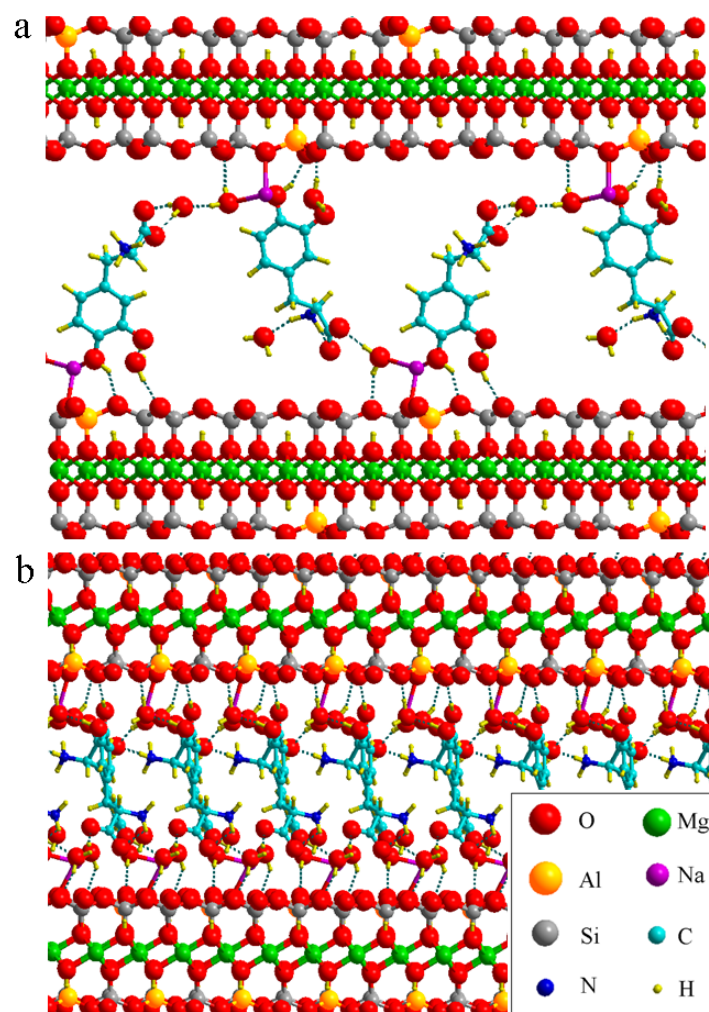


Figure (III. 6): Most stable hydrated L-DOPA/saponite composite model ((a) xz plane, (b) yz plane).

The particular self assembly of L-DOPA molecules in Na-saponite that has been characterized on the molecular level in this study can serve as a basis for understanding and improving the vectorization applications. Indeed, the L-DOPA concentration in the clay material can be altered by changing the exchangeable cation type or the type of clay. Controlling the hydration rate and the adsorption energy of L-DOPA will enable to fine-tune the delivery rate of the bioorganic molecule in pharmaceutical applications

III.6. Conclusions

Experimental and theoretical results are confronted to elucidate the molecular structure of the intercalation of L-DOPA in the interlayer space of saponite. The adsorption geometry of L-DOPA (standing up, or lying down in the interlayer) was studied, the effect on the neutral/zwitterionic form of L-DOPA on the interaction with the clay, the degree of hydration with and without the presence of L-DOPA in the interlayer space, were carefully analyzed by means of periodic DFT.

The hydration state of the pure Na-saponite and the composite were specifically studied and the optimum water content determined. Experimental and theoretical results were found to be in very good agreement with the thermal analysis experiment. For the pure Na-clay system 4 to 5 water molecules per unit cell were found to be an optimum degree of hydration while in the composite L-DOPA/clay up to 3 water molecules were found to agree with the adsorption energies and unit cell parameters. The adsorption energy of the molecule of L-DOPA has been found to be equal to 0.48 eV per molecule, which is an important parameter for vectorization applications.

The next step in this investigation will be the analysis of the reactivity of L-DOPA in the particular environment of hydrated Na-saponite, since the formation of polymer molecules by reaction with dissolved O₂ have been observed experimentally. Dynamic modeling might also shed some light in the transport properties and diffusion of water, cations and dioxygen in the clay system. Finally, if oxidative polymerization can be avoided, it will be interesting to determine if a trigger such a pH change may modify the adsorption energy, and therefore if controlled release can be achieved.

III.7. Acknowledgements

This work was performed using HPC resources from GENCI- [CCRT/CINES/IDRIS] (Grant 2012-[x2012082022]) and the CCRE of Université Pierre et Marie Curie. It was carried out under the HPC-EUROPA2 project (project number: 477) with the support of the European Commission Capacities Area - Research Infrastructures Initiative. Dr. B. Diawara from LCPS ENS Paris is kindly acknowledged for providing us with *ModelView* used in the visualization of the structures.

References

- (1) Lauzon, R. V. *Oil Gas J.* **1984**, 82, 175-179.
- (2) Poncelet, G.; Fripiat, J. J. ch. 1. "In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*". (2nd edn), 2008; pp 219–247.
- (3) Sanchez, C.; Julian, B.; Belleville, P.; Popall, M. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3559-3592.
- (4) Statz, A. R.; Meagher, R. J.; Barron, A. E.; Messersmith, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7972-7973.
- (5) Lee, H.; Lee, B. P.; Messersmith, P. B. *Nature* **2007**, 448 338-341.
- (6) Hedges, J. I.; Hare, P. E. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 255-259.
- (7) Di Leo, P. *Clays Clay Min.* **2000**, 5, 495-502.
- (8) Kalra, S.; Pant, C. K.; Pathak, H. D.; Mehta, M. S. *Ind. J. Biochem. Biophys.* **2000**, 37, 341-346.
- (9) Mallakpour, S.; Dinari, M. *Appl. Clay Sci.* **2011**, 51, 353–359.
- (10) Cuadros, J.; Aldega, L.; Vetterlein, J.; Drickamer, K.; Dubbin, W. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 333, 78-84.
- (11) Fraser, D. G.; Jakschitz, D. F. T.; Rode, B. M. *Phys Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 831-838.
- (12) Mignon, P.; Ugliengo, P.; Sodupe, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 13741-13749.
- (13) Mignon, P.; Sodupe, M. *Phys Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 945-954.
- (14) Michalkova, A.; Robinson, T. L.; Leszczynski, J. *Phys Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7862-7881.

- (15) Chatterjee, A.; Ebina, T.; Mizukami, F. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7306-7313.
- (16) Ferris, J. P.; Hill-Jr, A. R.; Liu, R.; Orgel, L. E. *Nature* **1996**, *381*, 59-61.
- (17) Lambert, J.-F. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2008**, *38*, 211-242.
- (18) Nutt, J. G.; Obeso, J. A.; Stocchi, F. *Trends Neurosci.* **2000**, *23*, S109-115.
- (19) Cools, R. *Neurosci. Biobehav. Rev.* **2006**, *30*, 1-23.
- (20) Antonini, A.; Bondiolotti, G.; Natuzzi, F.; Bareggi, S. R. *Eur. Neuropsychopharmacol.* **2010**, *20*, 683-687.
- (21) Muzzi, C.; Bertocci, E.; Terzuoli, L.; Porcelli, B.; Ciari, I.; Pagani, R.; Guerranti, R. *Biomed. Pharmacother.* **2008**, *62*, 253-258.
- (22) Paris, I.; Martinez-Alvarado, P.; Cardenas, S.; Perez-Pastene, C.; Graumann, R.; Fuentes, P.; Olea-Azar, C.; Caviedes, P.; Segura-Aguilar, J. *Chem. Res. Toxicol.* **2005**, *18*, 415-419.
- (23) Park, T.-J.; Kim, J.; Kim, T.-K.; Park, H.-M.; Choi, S.-S.; Kim, Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 2459-2464.
- (24) Wei, M.; Pu, M.; Guo, J.; Han, J.; Li, F.; He, J.; Evans, D. G.; Duan, X. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 5169-5180.
- (25) Jaber, M.; Bouchoucha, M.; Delmotte, L.; Méthivier, C.; Lambert, J.-F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 19216-19225.
- (26) Jaber, M.; Lambert, J.-F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 85-88.
- (27) Kim, S.; Beum, S. *Langmuir* **2010**, *26*, 14730-14736.
- (28) Furubayashi, A.; Hiradate, S.; Fujii, Y. *J. Chem. Ecol.* **2007**, *33*, 239-250.
- (29) Folliet, N.; Roiland, C.; Begu, S.; Aubert, A.; Mineva, T.; Goursot, A.; Selvraj,

K.; Duma, L.; Tielens, F.; Mauri, F.; Laurent, G.; Bonhomme, C.; Gervais, C.; Babonneau, F.; Azais, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16815-16827.

(30) Lopes, I.; Piao, L. Y.; Stievano, L.; Lambert, J.-F. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18163-18172.

(31) Fraser, D. G.; Greenwell, H. C.; Skipper, N. T.; Smalley, M. V.; Wilkinson, M. A.; Deme, B.; Heenan, R. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 831-838.

(32) Bujdak, J.; Remko, M.; Rode, B. M. *J. Coll. Interface Sci.* **2006**, *294*, 304-308.

(33) Hazen, R. M. *Am. Miner.* **2006**, *91*, 1715-1729.

(34) Klopogge, J. T.; Breukelaar, J.; Geus, J. W.; Jansen, J. B. H. *Clays Clay Miner.* **1994**, *42*, 8-22.

(35) Benetoli, L. O. B.; de Souza, C. M. D.; da Silva, K. L.; de Souza, I. G. J.; de Santana, H.; Paesano, A. J.; da Costa, A. C. S.; Zaia, C. T. B. V.; Zaia, D. A. M. *Orig. Life Evol. Biosph.* **2007**, *37*, 479-493.

(36) Siffert, B.; Naidja, A. *Clay Minerals* **1992**, *29*, 109-118.

(37) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1993**, 558-561.

(38) Kresse, G.; Hafner, J. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 14251-14269.

(39) Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J.; Fiolhais, C. *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671-6687.

(40) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868.

(41) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396-1396.

(42) Tielens, F.; Gervais, C.; Lambert, J.-F.; Mauri, F.; Costa, D. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3336-3344.

(43) Calatayud, M.; Tielens, F.; De Proft, F. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *456*, 59-63.

- (44) de Bocarmé, T. V.; Chau, T.-D.; Tielens, F.; Andrés, J.; Gaspard, P.; Wang, L. R. C.; Kreuzer, H. J.; Kruse, N. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054703.
- (45) Tielens, F.; Andrés, J. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10342-10346.
- (46) Tielens, F.; Trejda, M.; Ziolek, M.; Dzwigaj, S. *Catal. Today* **2008**, *139*, 221-226.
- (47) Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223-16233.
- (48) Kresse, G.; Joubert, J. *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758-1775.
- (49) Sainz-Díaz, C. I.; Francisco-Márquez, M.; Vivier-Bunge, A. *Theor. Chem. Acc.* **2010**, *125*, 83-95.
- (50) Clausen, P.; Andreoni, W.; Curioni, A.; Hughes, E.; Plummer, C. J. G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12293-12300.
- (51) Grossman, J. C.; Schwegler, E.; Draeger, E. W.; Gygi, F.; Galli, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 300-311.
- (52) Ireta, J.; Neugebauer, J.; Scheffler, M. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5692-5698.
- (53) Pizzarello, S.; Cronin, J. R. *Geochim Cosmochim Acta* **2000**, *64*, 329-238.
- (54) Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard, W. A. I. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9709-9719.
- (55) NIST Standard Reference Database Number 69. In NIST Chemistry WebBook; National Institute of Standards and Technology: Washington, DC, June 2005.
- (56) Suquet, H.; Pezerat, H. *Clays and Clay Minerals* **1987** *35*, 353-362.
- (57) Johnson, E. R.; Keinan, S.; Mori-Sánchez, P.; Contreras-García, J.; Cohen, A. J.; Yang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6498-6505.
- (58) Contreras-García, J.; Johnson, E.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.;

Beratan, D.; Yang, W. *J. Chem. Theor. Comp.* **2011**, 7, 625-632.

(59) Contreras-García, J. *personal communication* **2012**.

(60) Jensen, J. H.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 8159-8170.

(61) Tortonda, F. R.; Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tunón, I. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 260, 21-26.

(62) Ramaekers, R.; Pajak, J.; Lambie, B.; Maes, G. *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 4182-4193.

(63) Aikens, C. M.; Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12835-12850.

(64) Rimola, A.; Civalleri, B.; Ugliengo, P. *Langmuir* **2008**, 24, 14027-14034.

***Chapitre IV. Montmorillonite-Cysteine
Composites for Heavy Metal Cation
Complexation; a Combined Experimental
and Theoretical Study***

Montmorillonite-Cysteine Composites for Heavy Metal Cation Complexation; a Combined Experimental and Theoretical Study

Khaled El Adraa, Thomas Georgelin, Jean-François Lambert

Abdel-Rahman Al-Rabaa, Farouk Jaber, Frederik Tielens , Maguy Jaber'

1. Abstract

Green Composites based on montmorillonite and cysteine, were prepared for heavy metal removal. A comparison between the chelating properties of the resulting hybrid inorganic-organic materials and the pure montmorillonite was carried out for the following heavy metal cations Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} and Zn^{2+} . It appears that the adsorption capacity of both materials is comparable. However, in release experiments, the heavy metal cations are more strongly retained by the hybrid material. Thermogravimetric analysis shows a special behavior with mercury and copper cations. Interactions between the hybrid clay mineral and the inorganic hosts were studied by spectroscopic methods such as solid-state NMR and FTIR. The experimental data were interpreted and supported by the use of theoretical periodic DFT calculations.

Keywords: Clay, Montmorillonite, heavy metals, Cysteine, DFT, NMR

2. Introduction

Nowadays, the contamination of soils with heavy metals leads to serious environmental concerns.¹ Clay minerals are the major components of soils and sediments. Due to their abundance, they are inexpensive. In addition, their chemical and mechanical stability, high surface area, cationic exchange capacity and structural properties make them good candidates for applications in many fields. Several works have been reported on the use of clay minerals as a potential platform for heavy metal retention.²⁻⁹ The adsorption of the later strongly depends on the pH of the media and becomes much less effective in acidic solutions. It is usually described in terms of two basic mechanisms¹⁰ (1) the cation exchange (2) the adsorption based on reactions with –OH groups at the edges and the surfaces of the clay mineral. In spite of the huge amounts of papers reporting on the use of untreated clay minerals in the heavy metal retention, the cation exchange capacity is not enough for wide scale applications.¹¹

The immobilization of chelating agents on clay minerals has been reported to strongly retain heavy metal ions. The small surface and low amount of OH groups at the edges limit the use of clays as a chelates carrier.¹² reported the immobilization of citrate and glycine on kaolinite and their effect on the adsorption of Hg(II). Two major functional groups have been found to be responsible for the binding of Hg(II) to kaolinite, i.e., carboxylic group (O-ligand) and thiol group (S-ligand), but the former is weaker than the latter.¹³⁻¹⁴

Among the organic chelating molecules, amino acids can be chosen as possible compounds for the strong binding of heavy metals in soils. The interactions between these biomolecules and various inorganic matrices including clay minerals have already been reported¹⁵⁻¹⁹. Vermiculite modified by different acids such as lactic acid, tartaric acid, citric acid and malonic acid has been used for the chelation of different metal ions such as Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} .^{20,21} Due to its β -thiol group, L-cysteine is the essential amino acid with the highest affinity to soft metal ions.²² The immobilization of Glycine and cysteine on

beidellite and montmorillonite for copper ions removal suggest that Cu-cysteine complexes were more retained in the interlayer space due to a chelation mechanism compared to the Cu-glycine where the later was positively charged.²³ The adsorption of cysteine on bentonite and montmorillonite were investigated. Different parameters were studied including temperature, the pH and contact time. The amount of adsorbed cysteine was pH dependent.²⁴ At pH 4, the maximum amount of adsorbed cysteine was reached after 20 h of contact time and at room temperature. The quantity of Cd^{2+} was found to be 20 % higher on Cysteine-bentonite than on raw bentonite. Different papers reported on the chelation effect of metal ions with cysteine intercalated in the interlayer space of montmorillonite. The thermal stability of these resulting complexes with Hg^{2+} was highest on cysteine vermiculite and montmorillonite. Kaolinite was also tested with cysteine and a 1:1 complex was observed with Cd^{2+} .²⁵

Vermiculite, in view of its high cationic exchange capacity, was widely used for high concentrations in metal ions while montmorillonite was investigated for low concentrations, acidic medium and high ionic force.

In our work, montmorillonite, the most reactive clay with substantial isomorphic substitutions creating high permanent negative charges and high C.E.C. of 90–127 mol.kg^{-1} ^{26,27}, in addition to silanol and aluminol groups highly reactive sites, was chosen together with cysteine for the uptake of heavy metal ions.

According to the HSAB theory of Pearson,²⁸ the silicate 2:1 layers and the hydrated interlayer cations can be considered as Lewis bases and acids, respectively.²⁹ The layer charge location determines the strength of the Lewis base: In montmorillonite, the charge is located in the octahedral sheet, and thus this clay mineral is considered as a soft base.

Theoretical studies are now often combined to experimental ones as theoretical methods based on the Density Functional Theory and Molecular Dynamics are employed to understand and predict several of the above-mentioned phenomena. The importance of theoretical chemistry for intercalated materials is critical since little structural and physical data are available due the nanoscale heterogeneity of these hybrids and the lack of good quality single crystals for diffraction-based characterization and analysis. In this study, the interaction between expandable clay and a bio-organic molecule derived from an amino acid is investigated, with the aim to understand the early-stage interactions among amino acid groups inside a hydrated clay interlayer.

Some theoretical studies that do not directly involve amino acids, but rather nucleobases, are also relevant because similar adsorption mechanisms may be at play.³⁰ Cysteine in interaction with cations has been studied in the gas phase at DFT level³¹ and the modeling of clay-cation-water systems, especially for Montmorillonite systems have been studied before using molecular description of the solvent and clay sheet.^{32,33} Earlier we investigated L-DOPA intercalation in Saponite.³⁴

Therefore the purpose of this work is to investigate the capacity of Cysteine-Montmorillonite composite in the chelating of several heavy metal cations i.e. Na^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+} . The combination of the theoretical and experimental approach is an originality of this work. The use of ^{13}C solid state NMR spectroscopy to study the interactions between the metal ions and the organic molecule has not been yet deeply studied. The behavior of the obtained solids retaining the heavy metal cations will also be investigated.

3. Experimental Details

X-Ray powder diffraction (XRD) was carried out with a Bruker D8 Avance diffractometer using the Cu K_α radiation (wavelength $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$). XRD patterns were recorded between 3 and 70° with a step size of 0.05° . Thermogravimetric analysis (TGA) of the samples was performed on a TA Instruments – Waters LLC, SDT Q600 analyzer with a heating rate of 5°C min^{-1} under dry air flow (100 mL min^{-1}). Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements of the samples were performed on a JEOL100CX microscope. Samples in the form of bulk powders were suspended in ethanol and then deposited on specific grids (400 mesh copper grids covered with an ultrathin carbon membrane of 2–3 nm thickness).

N_2 adsorption isotherms were recorded on a Micromeritics ASAP 2010 gas analyzer. Specific surface areas and pore characteristics of materials were determined by the BET and BJH models from nitrogen adsorption/desorption experiments carried out at 77 K on samples outgassed at 250°C for 4 h prior to analysis.

The UV absorption spectra reported in this work have been recorded by using a double-

beam Varian Cary 500 UV-Vis spectrophotometer in the 400–1000 nm spectral range.

IR of solid samples was recorded in the transmission mode on self-supported pellets in a cell fitted with KBr windows. Samples may have two positions in the cell, in the oven, allowing in situ thermal treatments under vacuum or various atmospheres, and room-temperature recording of spectra without reexposure to air. FT-IR spectra were recorded on a Bruker-Vector 22 FT-IR spectrometer equipped with a DTGS detector, having a nominal resolution of 4 cm^{-1} , by adding 128 scans.

For Raman experiments a Jobin-Yvon HG2S Ramanor dispersive Raman spectrometer (mono-channel detection by photomultiplier, coupled with Dilor electronics and software) was employed. The spectral resolution was 4 cm^{-1} , 32 scans were performed ($50\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) with 3 cm^{-1} steps and a time constant of 5 s. Transmission-mode IR spectra were recorded in KBr pellets on a Bruker Vector 22 with a DTGS detector and a resolution of 4 cm^{-1} .

^{13}C MAS-NMR spectra were obtained on a Bruker Advance 300 spectrometer operating at $\omega_L = 300\text{ MHz}$ (^1H) and 60.37 MHz (^{13}C). Proton cross-polarization (CP-MAS) was applied with a contact time of 1 ms. Samples were spun at the magic angle at a frequency of 10 kHz. The ^{13}C pulse length was 5 ms (close to $\pi/2$) and the recycle delay was 5 s. ^{15}N MAS-NMR spectra were obtained on a Bruker Avance 500 spectrometer operating at $\omega_L = 500\text{ MHz}$ (^1H) and 125 MHz (^{15}N), also with proton CP. The following parameters were used in this case: recycle delay 5 s, cross-polarization contact time 1 ms. The external chemical shift reference was bulk α -glycine with a signal at -346.6 ppm .

4. Experimental procedure

Materials

Montmorillonite was prepared according to the procedure of Reinholdt et al.³⁵ The molecular formula per half unit cell is $\text{Na}_{0.2}[(\text{Al}_{1.8}\text{Mg}_{0.2})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, corresponding to a cation exchange capacity (CEC) of 52.77 meq/100g. Cysteine (97% purity) was purchased

from Sigma-Aldrich. The cations of the heavy metals were introduced as chloride salts

Preparation of cysteine montmorillonite composites

1g of montmorillonite was added to 100 ml of cysteine solution (10^{-1} M) at natural pH (4.4). Attempts were made to adjust the pH to more acidic or more basic values, and it was found that they resulted in less cysteine retention (Table S1 in Supplementary Information).

The suspensions were stirred at a constant rate at room temperature. The adsorption kinetics was followed in a preliminary experiment and found to reach a plateau after 16 h (Figure S1 in Supplementary information). Thus, the adsorption was allowed to reach this apparent equilibrium, and then the tubes were centrifuged at 9000 rpm for 15 min. The products were dried in an oven at 70°C.

Adsorption of metal ions on Mt and Cys-Mt composites

For adsorption experiments, 0.5 g of montmorillonite (Mt; this amount contains 0.26 meq of exchangeable cations) or cysteine-montmorillonite composite (Cys-Mt) was added to 50 ml of a 10^{-2} mol.l⁻¹ heavy metals solution (i.e. 1 meq of positive charge) at natural pH (4.4). Thus, the heavy metal cations represented an equivalent fraction of the charge in the total system that amounted to 79.3 %. The suspensions were stirred at a constant rate at room temperature. After 24 hours, the suspensions were centrifuged at 9000 rpm for 15 min. The product was dried in an oven at 70 °C. The amount of adsorbed heavy metals was analyzed by X-Ray fluorescence.

The desorption of heavy metal cations from heavy metals-Cys-Mt systems was evaluated as follows. 1 g of the system to be tested was dispersed in 100 mL of a 0.01M solution of either NaCl or SrCl₂; after 24 h under stirring, the solid was separated by centrifugation, oven-dried and its elemental analysis was carried out by XRF. The remaining amount of heavy metal was expressed as a percentage of the initial loading.

5. Computational details

DFT geometrical configurations and molecular dynamics calculations

All calculations were performed using the *ab initio* plane-wave pseudopotential approach as implemented in the VASP code^{36,37}. The Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional^{38,39} was chosen to perform the periodic DFT calculations; the accuracy on the overall convergence was tested elsewhere⁴⁰⁻⁴⁵. The valence electrons were treated explicitly and their interactions with the ionic cores are described by the Projector Augmented-Wave method (PAW),^{46,47} which allows to use a low energy cutoff equal to 400 eV for the plane-wave basis. The integration over the Brillouin zone was performed on the Γ -point, in all calculations.

The potential energy surfaces (PES) were systematically explored by *ab initio* molecular dynamics at 300 K, starting from several configurations. The time step was set at 1.5 fs; several starting conformations were considered (but no statistic was performed on the starting conformations) and the run was stopped when an average stable conformation was reached during 500 fs or more; we used a micro-canonical ensemble in the NVT (constant number of molecules, constant volume and constant temperature) approach. To avoid fluctuations due to the large time step chosen, the mass of the hydrogen atom was set to 3. The local minima found in the PES were then optimized at 0 K. It is noticeable that this MD approach allowed us to find the minima of the PES showed in the present paper, which were not intuited beforehand.

In the geometry optimizations at 0 K, the positions of all atoms in the supercell are relaxed in the potential energy determined by the full quantum mechanical electronic structure until the total energy differences between the loops is less than 10^{-4} eV.

The heavy metals/montmorillonite/cysteine model

The montmorillonite material model is built starting from the neutron diffraction data of Gournis et al.⁴⁸ Montmorillonite clay has a molar weight per (dry) unit cell of 725.73 to 751.40 g/mol corresponding to the general formula:

$$\text{Na}_x [(\text{Al}_{2-x} \text{Mg}_x) \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2], \text{ where } x = 0.2 \text{ to } 1.2. \quad (1)$$

The synthetic Montmorillonite used in our experiments has $x = 0.2$, but the degree of substitution in the model cannot be varied continuously due to the finite number of atoms in the unit cell. Therefore, the formula of bulk Na-Montmorillonite half unit cell used in our model is the following:



In other words x is set equal to 0.17, slightly underestimating the Al and Na content, This value can be modeled easily as it corresponds to an integer number of substitutions in six unit cells (one Mg, and therefore one Na). Therefore, the number of atoms and geometric size remain reasonable.

Thus, the model consists in a $(3 \times 2 \times 1)$ supercell See **Figure (IV.1)**, with the following general formula:

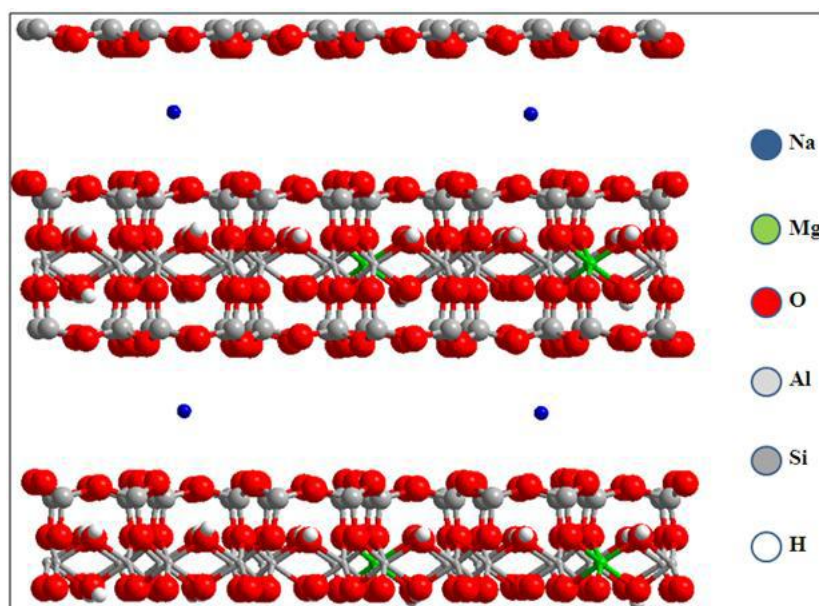


Figure (IV. 1): Montmorillonite super cell used in the calculations, shown with a Na^+ cation.

The different exchangeable cations (Na^+ , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cu^{2+}) together with the desired amount of water molecules were introduced in the model and short

MD runs were generated to obtain realistic interatomic distances and select starting geometries in order to perform full geometry optimizations. This strategy allowed obtaining the different hydrated clay materials which were later used to investigate the cysteine heavy metal montmorillonite systems.

To obtain a realistic model of a clay mineral in contact with an aqueous solution, a certain number of water molecules must be introduced in the interlayer. For each tested system, we selected the integer number that was closest to the experimentally determined water content, expressed per six unit cells.

Once the clay mineral model is built, the interlayer space is expanded to introduce the water molecules and cysteine, in accordance with the experimentally observed conditions. It must be underlined that the clay model is a three dimensional repeating unit cell and not a single slab (surface) clay model.

In summary, the cysteine-montmorillonite model is constituted of 8 different atomic species: H, C, N, O, Na, Mg, Al, Si and contains about 240 atoms, depending on the number of water molecules considered.

One should notice that theoretical results concern only the intercalated layers. The relative proportion of intercalated vs. unintercalated layers cannot be addressed due to the small scale of the supercell.

6. Results

α - Raw montmorillonite and Cys-Mt

The XRD pattern of the as-synthesized montmorillonite exhibits *hkl* bands at 4.45-4.48 Å (020, 110), 2.52-2.58 Å (130, 200) and 1.67-1.70 Å (210), which are typical of smectites. The (001) reflexion shows an inter-reticular distance of 1.23 nm **Figure (IV. 2)**, corresponding to the "one-water layer" form. After cysteine adsorption, the d_{001} increases to 1.49 nm indicating that the biomolecule is intercalated in the interlayer space of the montmorillonite.

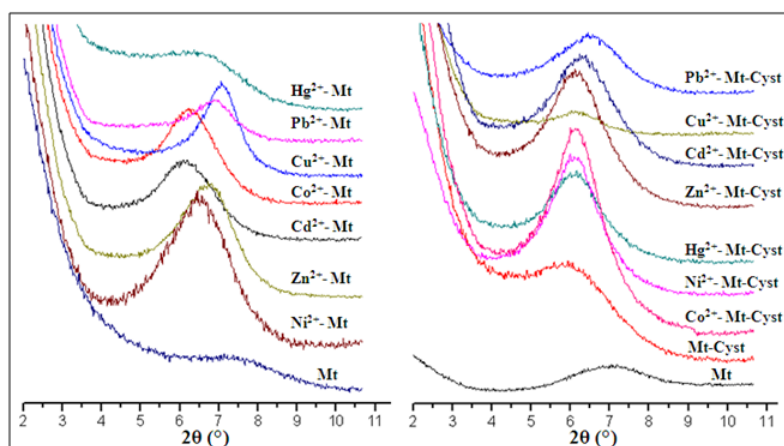


Figure (IV. 2): X-Ray diffractograms of heavy metals-Mt systems (left) and heavy metals-Cys-Mt systems (right). **The interlayer spacing, about 0.53 nm, is higher than the value expected for a cysteine molecule lying flat in the interlayer (0.32 nm at most). On the basis of standard covalent radius and bond length values, it seems to correspond more closely to the form shown in the right part of figure (IV. 3).**

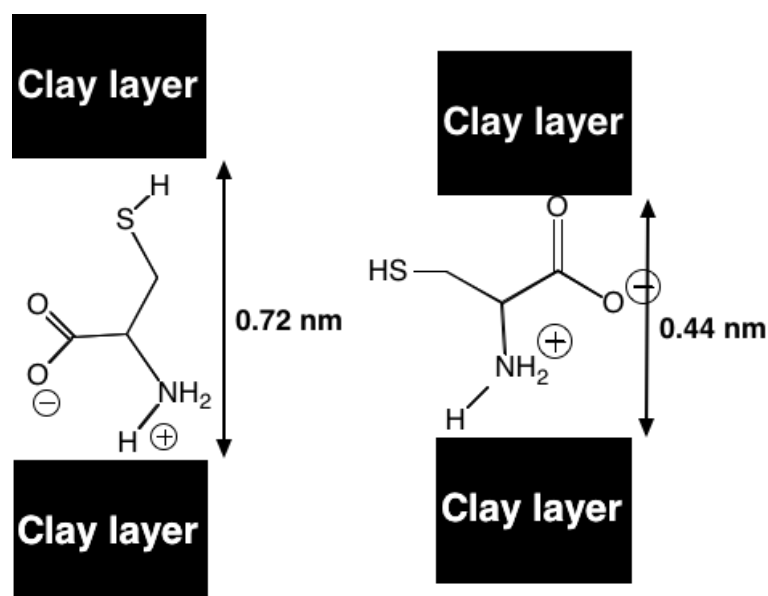


Figure (IV. 3): Two possible orientations of cysteine in the interlayer space, and the corresponding expected interlayer distances.

Thermogravimetric curves are presented in Figure S3 (Supplementary information) and

the detail in the 200-350°C region in **Figure (IV.4)**. With respect to the initial montmorillonite, the DTG curve of the Na-Cys-Montmorillonite composite shows an additional, sharp exothermic phenomenon in the 200-300°C domain, which is obviously correlated with an oxidative destruction of the amino acid: a simple desorption would yield an endothermic peak. The integration of this peak yields a value of 4.3% of the dry matter of the clay support.

However, it is likely that the organic matter is not completely eliminated in this step as an excess in weight loss with respect to the reference montmorillonite is also observed in the 300-800°C range. The total weight loss excess in the 200-800°C range amounts to 6.98% of the montmorillonite dry weight, and we believe that this constitutes a good estimate of the cysteine content. This would correspond to 0.43 molecules per unit cell, which is certainly not excessive. Indeed, taking into account the available surface of the interlayer space ($45 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$, $a \times b$) and the surface that a cysteine chain ($28 \times 10^{-2} \text{ nm}^2$ calculated by assimilating the organic matter to a cylinder; $l \times L$, l , and L were determined taking into account the C-H, Si-C and S-H bounds) occupies, the interlayer space could contain 1.5 organic chains per unit cell.

The treatment with cysteine also produces a slight decrease in water content, due to the fact that cysteine displaces water molecules in the interlayer. Another reason is the lower affinity for water of many organic molecules, such as cysteine, when compared to inorganic cations.

IR data will be discussed later. However, it is important to note at this point that Cys-Mt does not show any vibrations in the $1700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ range that could be attributed to the $\nu_{\text{C=O}}$ of the protonated carboxylic acid moiety. Therefore, cysteine is not in the cationic form, and its adsorption mechanism does not involve cation exchange. Actually, the data on pH dependency in Table S1 show that the amount of cysteine adsorbed is maximal at pH 4.4 when the amino acid speciation favors the zwitterion, and decreases significantly at lower pH when it is cationic. This means that even when there is cationic cysteine in the solution, its adsorption by cation exchange is not favored.

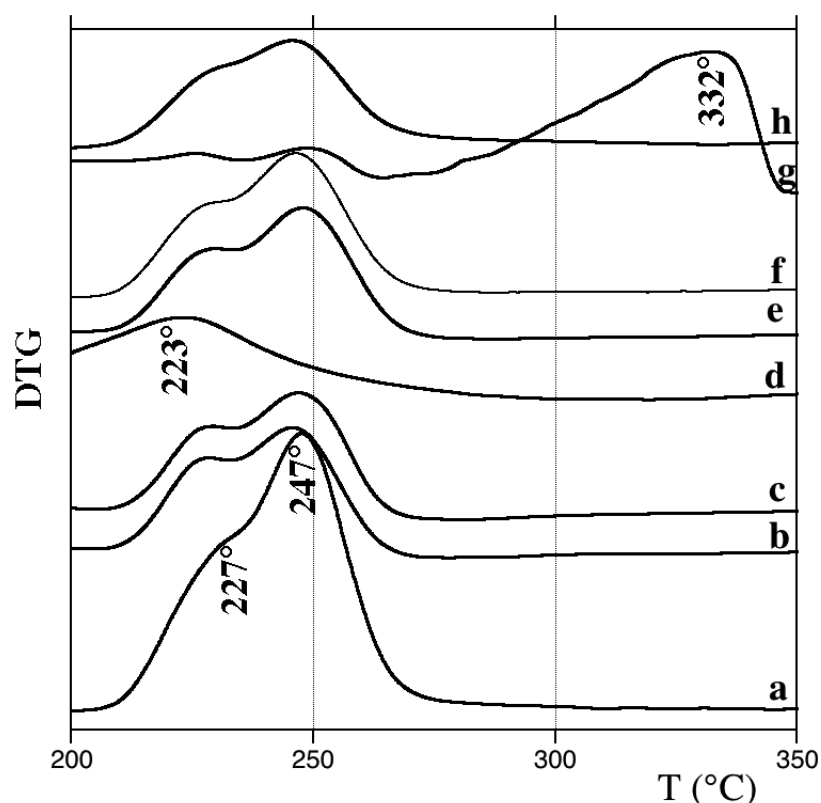


Figure (IV. 4): DTG traces, in the 200-350°C range (cysteine degradation) of samples: a. Na-Cys-Mt, b. Co-Cys-Mt, c. Ni-Cys-Mt, d. Cu-Cys-Mt, e. Zn-Cys-Mt, f. Cd-Cys-Mt, g. Hg-Cys-Mt, h. Pb-Cys-Mt.

b- Heavy metal-montmorillonite

The adsorption of heavy metal cations by cationic exchange induces a slight decrease in the d_{001} except in the case of mercury. The d_{001} values of the different heavy metals-Mt systems are summarized in **Table (IV. 1)**. They are intermediate between the values corresponding to a one-water layer and a two-water layers montmorillonite, possibly due to random interstratification. Thermal analyses (see Figure S3) provide independent information on water content. The DTG traces of the as-synthesized montmorillonite exhibit a strong endothermal peak at $T_{\max} = 78$ °C corresponding to dehydration, with a weight loss of 6.3% of the dry weight, and two peaks at about 420 °C and 660 °C which are attributed to clay layers dehydroxylation⁴³.

Table (IV. 1): Variation of the d_{001} as a function of the cation, its ionic radius and its hydration state.

Cation	Ionic Radius	Hydration Energy (kJ.mol ⁻¹)	d_{001}		# H ₂ O /unit cell
			heavy metal- Mt	heavy metal- Cys-Mt	
Na ⁺	1.02	-444	1.23	1.49	2.7
Co ²⁺	0.65	-1873	1.39	1.45	2.80
Ni ²⁺	0.69	-1880	1.35	1.45	2.80
Cu ²⁺	0.73	-1988	1.32	1.43	2.80
Zn ²⁺	0.74	-1873	1.31	1.44	2.51
Cd ²⁺	0.95	-1694	1.31	1.39	2.80
Hg ²⁺	1.02	-1665	1.40	1.45	2.20
Pb ²⁺	1.19	-1534	1.29	1.37	2.31

After adsorption of heavy metal cations, the dehydration peak is still apparent in the DTG trace, but often with a high-temperature shoulder between 94 and 188°C. This event was also endothermal and could correspond to the elimination of a different kind of water molecules, e.g. those strongly bound to the metal cations. The initial water contents were calculated on the basis of these two peaks. They vary in a rather limited range, corresponding to between 2.3 and 2.8 molecules per unit cell. It may be interesting to note that the water content is inversely correlated to the metal ion hydration enthalpy (wich is a negative quantity). In other words, the more stably hydrated the cation, the more water is retained by the cation loaded clay.

Table (IV. 2) indicates the amounts of each heavy metal cation adsorbed by the raw montmorillonite in our conditions. The affinity of the different divalent cations for the montmorillonite adsorbent varies significantly, the lowest one being observed for cadmium and the highest one for zinc.

The affinity data obtained from adsorption values are plotted as a square diagram in **Figure (IV.5)** (equivalent fraction in ion exchanger, $Z_{M^{2+}}$, plotted as a function of equivalent fraction in solution, $S_{M^{2+}}$, at equilibrium). It can be seen that only Zn²⁺ distributes evenly between the solution and the adsorbed phase, while all other cations have a lower affinity for

the clay lattice than the original cation, Na^+ , which is maybe unexpected as many adsorbents favor divalent over monovalent cations. However, a single point is obviously not enough to characterize the behavior of an ion adsorbent, and these data could correspond to several different adsorption mechanisms. In the concentration region that we investigated, the affinity for the clay matrix scales as $(\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}) > (\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pb}^{2+}) > (\text{Hg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) > \text{Cd}^{2+}$.

Table (IV. 2): *Quantitative data for heavy metal adsorption in heavy metal-Mt and heavy metal-Cys-Mt systems. Note that the adsorbed amounts in mmol/g can be transformed into meq/100g by simply multiplying by 200, as all cations are divalent. The clay CEC is 52.77 meq/100g.*

	Adsorption on Mt		Adsorption on Cys-Mt	
	Amount adsorbed, mmol/g	Amount adsorbed, % of CEC	Amount adsorbed, mmol/g	Amount adsorbed, % of CEC
Co^{2+}	0.178	67,5	0.219	83,0
Ni^{2+}	0.176	66,7	0.228	86,4
Cu^{2+}	0.144	54,6	0.242	91,7
Zn^{2+}	0.211	80,0	0.235	89,1
Cd^{2+}	0.073	27,7	0.225	85,3
Hg^{2+}	0.147	55,7	0.229	86,8
Pb^{2+}	0.173	65,6	0.231	87,6

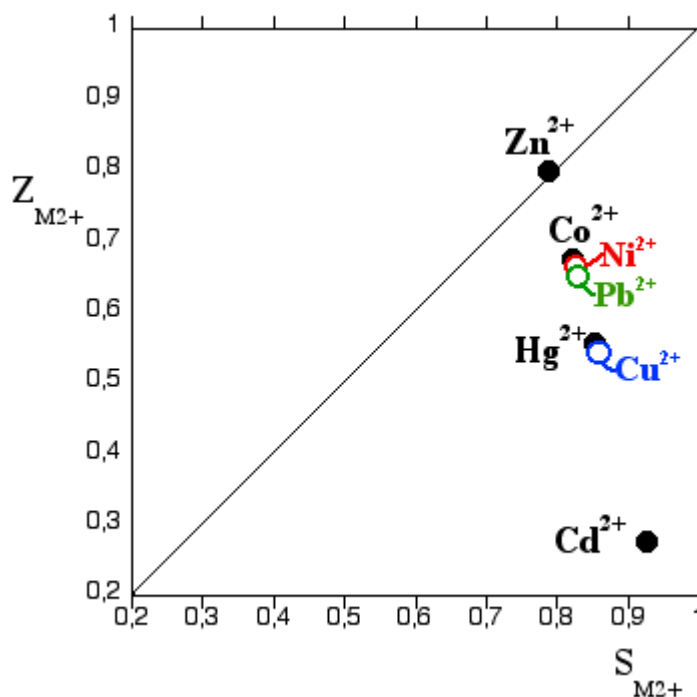


Figure (IV. 5): Affinity data for the various metal cation adsorbed on raw (Na) montmorillonite, plotted as a square diagram.

c- Heavy metals-Cys-Mt

When heavy metals are adsorbed on the cysteine-intercalated montmorillonite, some broadly similar trends are observed for all metals as regards crystalline organization. The d_{001} value lie in the 1.43-1.45 nm range, only slightly modified with respect to the Na-Cys-Mt; two exceptions are Cd-Cys-Mt and Pb-Cys-Mt which undergo a more important interlayer contraction, possibly indicative of a specific cysteine-cation interaction.

In some other respects, heavy metals-Cys-Mt samples exhibit different behaviors. DTG traces distinguish three broad temperature regions. Before 200°C (range 1), the strong endothermic peak corresponding to the desorption of water was used to evaluate the water content of the samples. Between 200 and 300°C (range 3), the sharp exotherm of cysteine degradation was still observed, with little difference from Na-Cys-Mt, except for sample Cu-Cys-Mt where it was displaced to lower temperatures by -20°C and for sample Hg-Cys-Mt where it was displaced to higher temperatures by 90°C **Figure (IV. 4)**. We can assume that for both the Cu^{2+} and Hg^{2+} cations, the cation-cysteine interaction is significantly different from the other cases, resulting in a higher (for Cu^{2+}) and lower (for Hg^{2+}) reactivity of

cysteine towards oxidative degradation, respectively. This interpretation is comforted by the fact that for Hg-Cys-Mt, two minor peaks can be seen at the same position as in the reference, in addition to the larger ones shifted to high temperature. This is easily explained if a small amount of cysteine is not interacting with the mercury cations.

In the higher temperature range (above 300°C, range 3), the clay dehydroxylation peaks were still apparent, and quantification suggested that the remaining part of the organic matter was also eliminated in this range (there is a correlation between mass loss excesses in the 200-300 and 300-800°C ranges, with $\rho = 0.81$). The amount of cysteine was estimated on the basis of the excess mass loss in ranges 2 and 3 with respect to the raw montmorillonite. **Table (IV. 3)** summarizes the quantitative results obtained for these systems. After contact with the heavy metals solutions, the amount of cysteine in the composite material falls from 7.0% to 4.3 to 4.9%. Once again the Hg^{2+} cation stands apart from the rest as it allows the composite to keep 6.0% of cysteine. The corresponding cysteine/metal cation ratios are shown in **Figure (IV. 6)**.

Table (IV. 3): Quantification of TGA results for metals-Cys-Mt results.

Product	$\leq 200^\circ\text{C}$	200-300°C	300-800°C	H ₂ O molecules per unit cell	Cysteine molecules per unit cell
Mt	6.40	0.50	6.36	2.7	0
Cys-Mt	4.27	4.45	9.39	3.73	0.482
Co ²⁺ - Cys-Mt	6.04	2.93	8.72	2.6	0.29
Ni ²⁺ - Cys-Mt	5.55	2.81	8.90	2.4	0.298
Cu ²⁺ - Cys-Mt	5.19	2.50	8.84	1.9	0.274
Zn ²⁺ - Cys-Mt	5.12	2.93	8.84	2.2	0.29
Cd ²⁺ - Cys-Mt	4.76	2.87	8.60	2.1	0.28
Hg ²⁺ - Cys-Mt	6.78	3.96 (250-345°)	8.92	2.3	0.475
Pb ²⁺ - Cys-Mt	3.95	2.59	8.60	2	0.246

In general, the heavy metal-Cys-Mt systems contain amounts of water intermediate between those of Cys-Mt and raw Mt, namely, between 2.00 and 2.5 water molecules per unit cell. The outliers are Pb-Cys-Mt with 1.66 waters per unit cell, and Pb-Cys-Mt with 2.86 waters per unit cell. The water contents of heavy metal-Cys-Mt are not correlated with those of cysteine-free heavy metal- Mt.

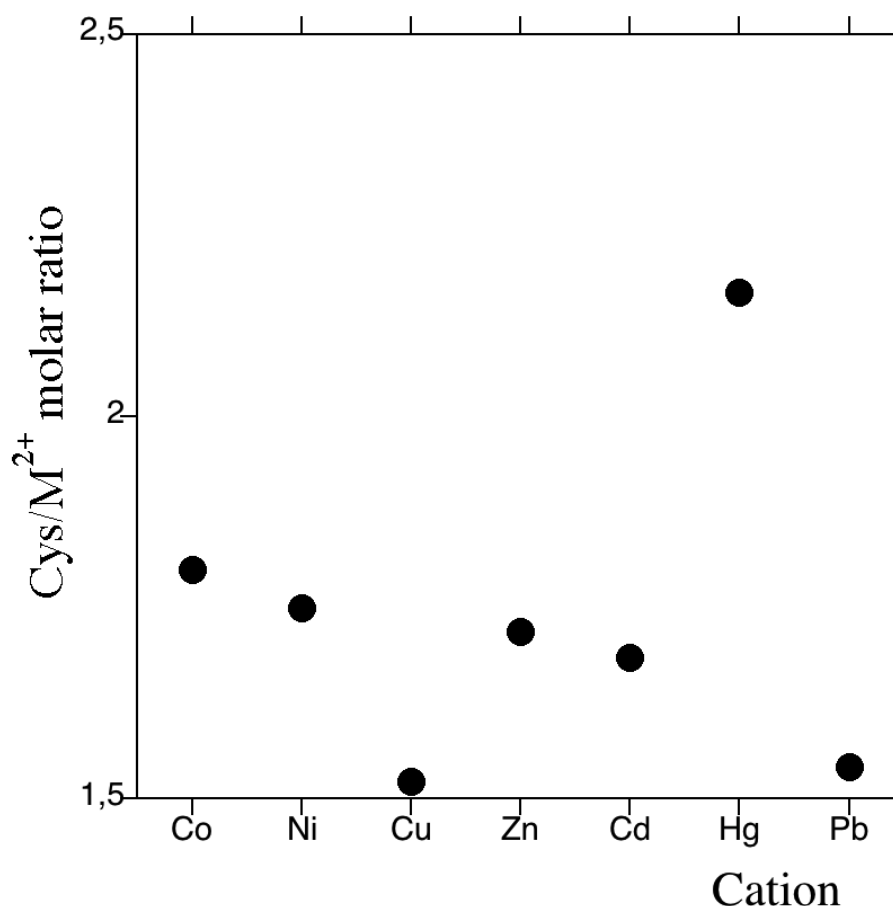


Figure (IV. 6): Cysteine/cation molar ratios for the heavy metals-Cys-Mt systems

With respect to the as-synthesized montmorillonite, the cysteine-montmorillonite composite is able to adsorb a larger amount of heavy metal cations. It may not be rigorously correct from the thermodynamical point of view to represent the adsorption data on a square diagram giving $Z_{M^{2+}}$ as a function of $S_{M^{2+}}$, since the adsorption mechanism is not a simple ion exchange (cf. infra). However, this representation is provided in **Figure (IV. 7)**, as it allows easy comparison between selectivity of the various systems. For all heavy metal- Cys-Mt systems, the data points fall above the diagonal line, indicating that the adsorbent now exhibits selectivity for the divalent metal cations, in stark contrast to the case of cysteine-free heavy metal-Mt systems.

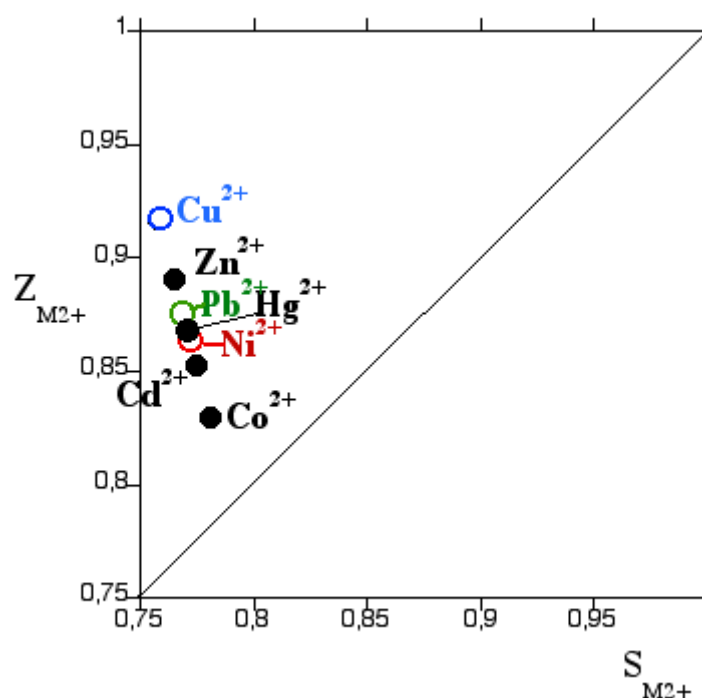


Figure (IV. 7): Affinity data for the various metal cation adsorbed on cysteine-montmorillonite (i.e., heavy metals-Cys-Mt systems), plotted as a square diagram.

d- Spectroscopic data

Characteristic framework vibration modes of Si-O-Si (1019-1130 cm^{-1}), Si-O-Al (550 cm^{-1}), and Si-O-Mg (400 cm^{-1}) are present in all samples, as they are due to the clay matrix. The infrared spectra of Cys-Mt is compared with that of bulk cysteine in **Figure (IV. 8)**. It displays a series of bands that can be assigned to the adsorbed cysteine; their assignments are summarized in **Table (IV. 4)** based on the work of Pawlukoje et al ⁴⁹. The bands of the $-\text{NH}_3^+$ and $-\text{COO}^-$ moieties are shifted by amounts of the order of 10 to 15 cm^{-1} , indicating a different state of bonding of the cysteine molecules in montmorillonite relative to the bulk crystal. A very weak signal is observed at about 2590 cm^{-1} and could be due to the $-\text{SH}$ functions.

The IR spectra of all heavy metals-Cys-Mt systems are very similar to that of Cys-Mt, with only insignificant shifts. This appears to mean that the bonding state of cysteine is the same in all systems, at least as regards the carboxylate moiety (data on the thiol function are imprecise and difficult to use due to the low extinction coefficient of the corresponding band).

Table (IV. 4): Assignment of vibrations due to cysteine, in bulk cysteine and in Cys-Mt.

	Bulk cysteine	Cys-Mt
CH ₂ twist	1197	1192
CH ₂ wag	1296	1296
NH ₃ bend sym	1346	1337
CO ₂ str. Sym	1397	1382
n.a.	1544	1486
CH ₂ bend	1424	1407
NH ₃ bend asym	1587	1585
NH ₃ bend asym	1609	1632
CO ₂ str. asym.	1649 (sh)	1657
SH str	2551	2590?

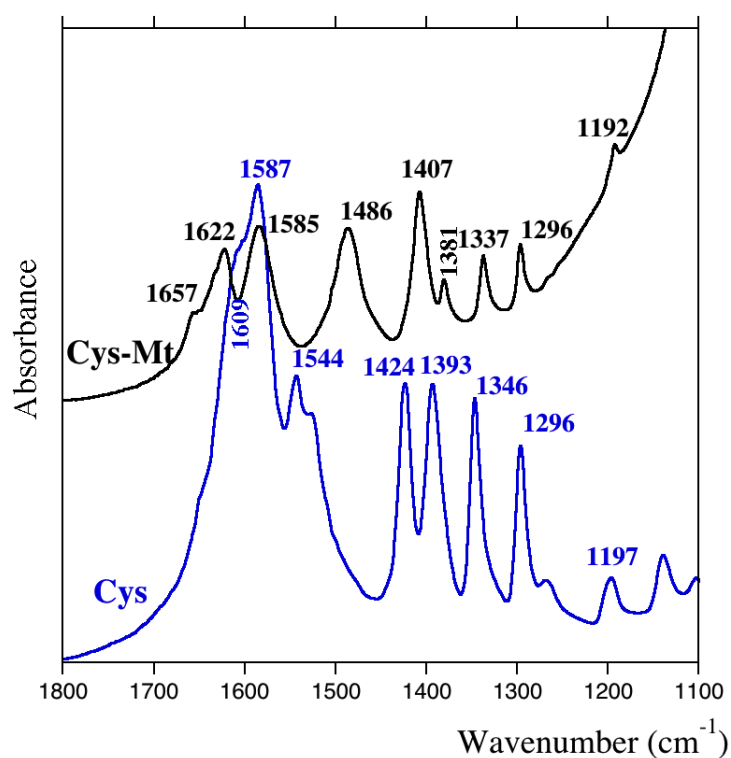


Figure (IV. 8): IR spectra of bulk cysteine and of Cys-Mt.

The samples were also characterized by ¹³C NMR spectroscopy **Figure (IV. 9)**. in the

reference spectrum of bulk cysteine, all three carbons give sharp signals, at 30.3 ppm for C1 (thiol function), 58 ppm for C2, and 176.1 ppm for C3 (carboxylate). The same signals can be identified for Cys-Mt and heavy metals-Cys-Mt that were amenable to study, but as shown in **Table (IV. 5)**, the C1 and C2 signals are split for Cd-Cys-Mt, Hg-Cys-Mt, Pb-Cys-Mt, and possibly also for Zn-Cys-Mt. This suggests the coexistence of two populations of cysteine in different bonding states in these samples. The shift is stronger for C1 than for C2, and at first sight this might indicate that the difference concerns the bonding state of the thiol, but the response of the different carbons of an amino acid to bonding is sometimes counterintuitive⁵⁰.

Table (IV. 5): ¹³C NMR chemical shifts of cysteine carbon in Cys-Mt and heavy metals-Cys-Mt systems.

	C ₁	C ₂	C ₃
Bulk Cys	30.4	58.4	175.8
Cys-Mt	37.6	56.0	177.5
Zn-Cys-Mt	35.0	53.45	174.8
Cd-Cys-Mt	35.5	58.95	175.1
	17.3	53.8	173.7?
Hg-Cys-Mt	35.5	60.0	175.1
	19.5	56.85	
Pb-Cys-Mt	35.2	58.4	174.8
	17.6	53.55	

No spectra could be acquired for Co-Cys-Mt, Ni-Cys-Mt or Cu-Cys-Mt, due to the strong paramagnetic interaction with the metal cation.

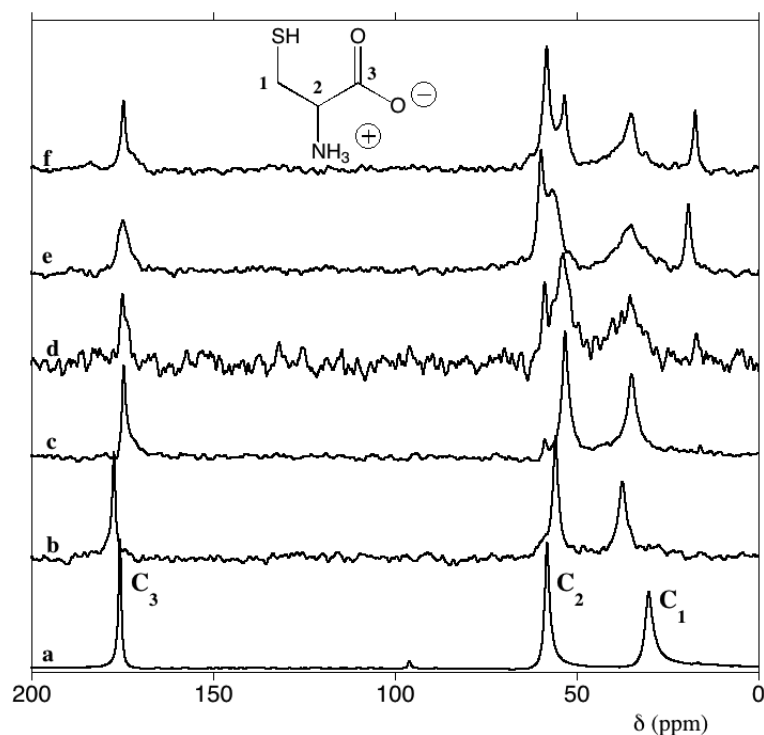


Figure (IV. 9): ^{13}C MAS-NMR spectra of a. bulk cysteine, b. Cys-Mt, c. Zn-Cys-Mt, d. Cd-Cys-Mt, e. Hg-Cys-Mt, f. Pb-Cys-Mt.

e- Molecular Modeling

The molecular state of cysteine and metal cations was studied for three different systems: Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} -Cys-Mt See **Fig (IV. 10)** and **Table (IV. 6)**.

For each tested heavy metal cation, we tested three possible modes of interaction with the cysteine, in 4-coordinated metal-ligand complexes: through the carboxylate moiety, in a chelating mode (carboxylate + thiol), and only through the thiol function. Except for the chelate, vacant coordination positions were filled with H_2O molecules, and the Cys/metal ratio was 2. The optimized conformations obtained after energy minimization are shown in **Figure (IV. 10)**. It should be noted that in some cases metal-ligand bonds were broken in the course of optimization. For instance the initially chelating cysteine in $[\text{Pb}(\text{Cys})_2]^{2+}$ essentially lost the thiol- Pb^{2+} interaction, and the thiol-bound Pb^{2+} complex unexpectedly ended up as the tricoordinated $[\text{Pb}(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

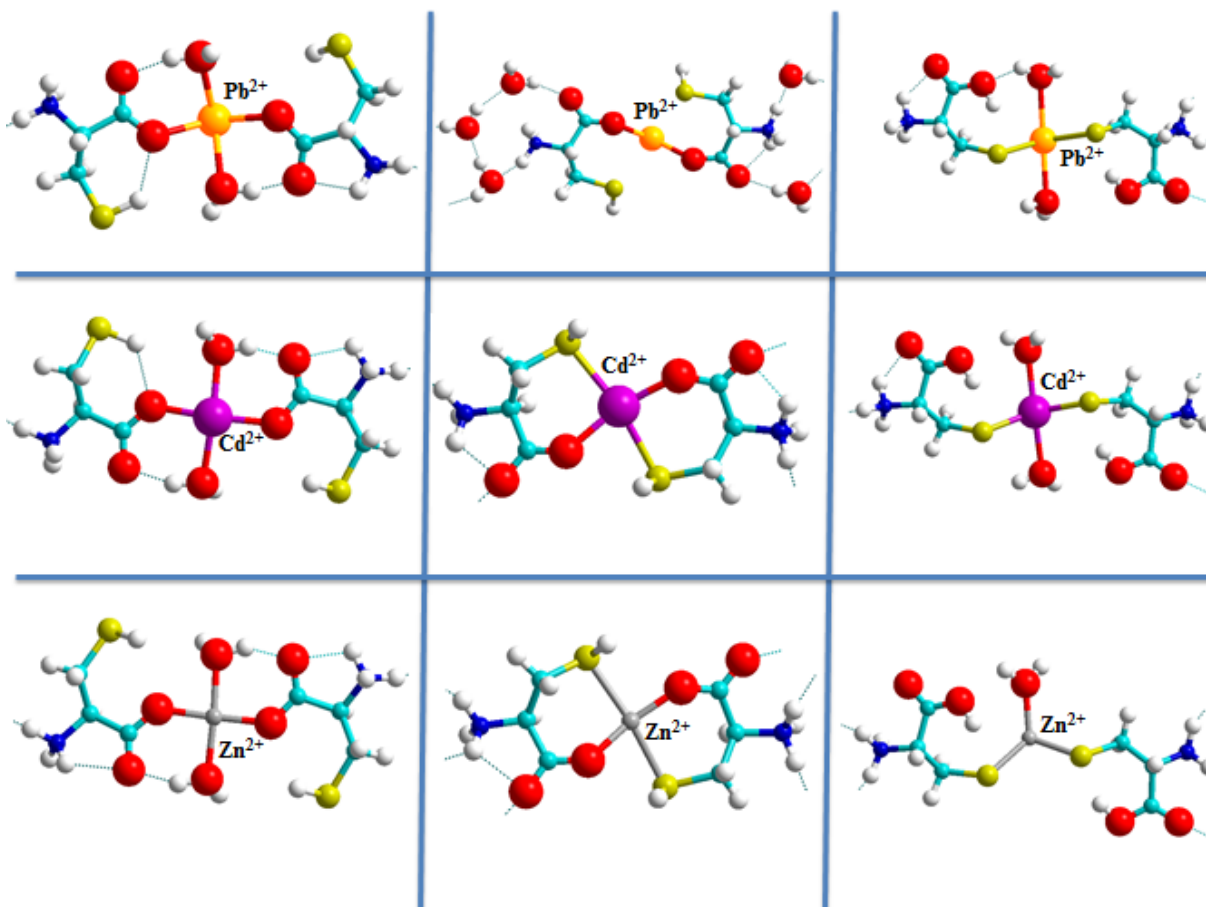


Figure (IV. 10): Coordination sphere of the different studied cations, in the *xy* plane, perpendicular to the clay interlayer. Only the most stable configuration is shown. Atoms: white = H, red = O, light blue = carbon, yellow = S, blue = N. The cations are indicated in the figure and can be orange, grey or green.

For Cd^{2+} -Cys-Mt (with 13 water molecules per super cell), the thiol-bound form is the most stable. The Cd-S distance is 2.47 Å, with interaction energy of -5.83 eV. For Pb^{2+} and Zn^{2+} , 12 and 13 water molecules are present, respectively, in the interlayer space per super cell. In both cases cysteine prefers to interact with the interlayer Pb^{2+} cation via the carboxylate oxygen rather than the thiol sulfur. The interaction energy between Pb^{2+} and Cysteine is -5.60 eV, the Pb-O distance is 2.4 Å and the Pb-S is distance 2.7 Å. In the case of

Zn^{2+} , the interaction energy is -5.90 eV and the Zn-O distance is 1.96 Å.

Table (IV. 6): Calculated lattice parameter values for the heavy metals-Mt and heavy metals-Cys-Mt systems.

	a	b	C	α	β	γ
Na^+ -Mt	10.46	27.09	12.11	88.40	89.63	89.99
Cd^{2+} -Mt	10.45	27.04	12.05	85.71	90.81	89.95
Cd^{2+} cysteine-Mt	10.40	26.93	12.90	84.85	87.66	89.99
Zn^{2+} -Mt	10.45	27.02	12.09	84.03	89.45	89.94
Zn^{2+} cysteine-Mt	10.44	27.04	12.61	86.81	87.90	89.99
Pb^{2+} -Mt	10.45	27.00	12.06	86.47	88.89	89.93
Pb^{2+} cysteine-Mt	10.44	27.04	12.53	88.02	89.18	89.99

From the above results one can also write the following series for the interaction energy, i.e. the affinity of cysteine to the clay interlayer cation:

$$\text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$$

Zn^{2+} has the highest affinity for cysteine, closely followed by Cd^{2+} , which follows the trend calculated by Belcastro et al (2005)³¹ for the cations in the gas phase. The weakest interaction with cysteine is found for Pb^{2+} cation. This is to be compared with the affinity based on partition coefficients as determined above: $\text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. The difference can most probably be assigned to the fact that the experimental trend is estimated for adsorption from an aqueous phase.

As regards the lattice parameters listed in **Table (IV. 6)**, the values of a, b and γ , which depend on the atomic disposition in the clay layer, are almost unaffected by the contents of the interlayer, as could be expected. Changes in α and β indicate that successive layers may undergo slight displacements relative to each other.

The optimized values of c on the other hand are very different from the experimentally

observed ones (compare data in **Tables (IV. 1) and (IV. 6)**). In other words, the optimization process has caused the clay layers to collapse on the flat-lying $[M(\text{Cys})_2(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ complexes. While such a process is intuitively reasonable, it remains that in real samples something is holding the layers further apart than expected from the calculations. It could be that part of the cysteine molecules are "standing up" in the interlayer, while the others are lying flat and coordinated to the metal cations.

f- Retention data

Figure (IV. 11) presents the quantities of heavy metals retained after washing with either NaCl or SrCl_2 solutions, expressed as percentages of the initially fixed amounts. Not surprisingly, the SrCl_2 treatment is more efficient to remove divalent cations from the matrix in all cases. The efficiency of leaching is very different from one cation to the next, with mercury being almost completely removed and cadmium to a large extent.

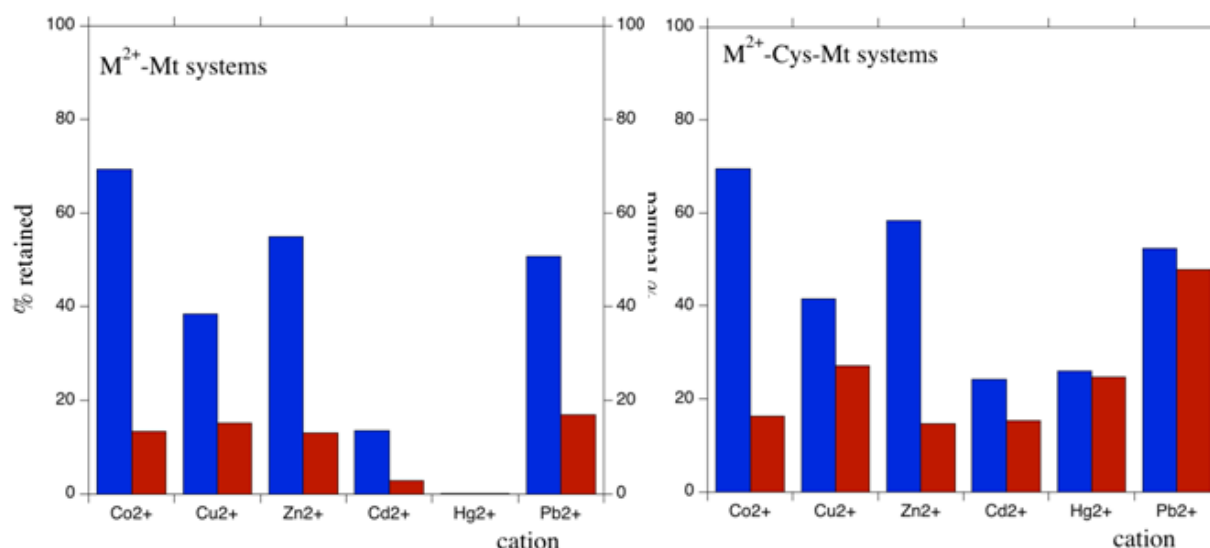


Figure (IV. 11): Percentage metal retention after washing with NaCl (blue) and SrCl_2 (red), for heavy metals-Mt systems (left) and heavy metals-Cys-Mt systems (right).

Heavy metals-Cys-Mt systems always retain comparable or higher metal contents than heavy metals-Mt systems. In the case of NaCl washing, the better performance of cysteine-containing matrices is evident for mercury and to a lesser extent for cadmium retention. The benefits of cysteine are more evident when washing with SrCl_2 , where four systems out of six

show a significant improvement of retention as compared to cysteine-free systems. Yet SrCl_2 washing can still leach over 80% of the adsorbed cations in several instances. When comparing the three systems that were the object of our modeling study, the order of metal retention was $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ for heavy metals-Mt systems, but it is altered in the presence of cysteine where the retention of Pb^{2+} and Cd^{2+} becomes more efficient.

7. General discussion

From an empirical point of view, the introduction of cysteine in the composite material has indeed a positive effect on heavy metal ions trapping, as can be seen by comparing Figures 3 and 6. While the raw clay (Mt) has only little affinity for all ions tested, the Cys-Mt complex does show a significant preference for all of them over Na^+ . In fact, the differences between adsorbed amounts between all heavy metals tested were rather marginal.

This may mean that interlayer cysteine is able to form coordination complexes with high affinity for all tested heavy metal cations. Table 8 lists complexation constants for $(\text{M}(\text{Cys})_x)^{2+}$ complexes, and they are indeed quite high indicating a strong affinity. These data are of course given for complex formation in an aqueous solution, while in our systems complex formation occurs in the interlayer space. In solution however Cu(II)-Cys complexes are very unstable as they are very rapidly converted to polymeric Cu(I) complexes (Stricks and Kolthoff, 1951)⁵¹. With proceeding oxidation of L-cysteine, the formation of Cu(II)-cystine complexes can occur alternatively.

The fixation of heavy metals by our matrices is largely reversible if the samples are washed with solutions of high ion strength, especially if they contain the divalent cation Sr^{2+} . The amount released is highly variable dependent on the particular heavy metal cation, with Hg^{2+} being almost completely removed from cysteine-free montmorillonite. The use of a cysteine-clay composite proves beneficial regarding this criterion too, as it increases the amount of heavy metal retained by the matrix upon leaching, sometimes very significantly (Hg^{2+} , Pb^{2+}).

Apart from these phenomenological conclusions, one can try to provide a more precise picture of heavy metal-cysteine bonding, based on spectroscopic data. The IR spectra show that cysteine is in a different molecular environment in heavy metals-Cys-Mt as compared to

bulk cysteine, as expected if coordination complexes are formed. They also suggest that the carboxylate and ammonium moieties are in very similar environments in all cases. The ammonium is indeed unable to establish coordinative bonds; as regards the carboxylate, it should either be always uncoordinated, or always coordinated. The latter possibility appears more likely. We may recall that no firm conclusions can be drawn from IR regarding the state of bonding of the thiol function.

^{13}C NMR data are compatible with IR in that the signal of the carboxylate moiety. Conversely, the carbon bearing the thiol group undergoes significant shifts in some samples; or rather, it shows the coexistence of shifted and unshifted signals, which might correspond to coordinated and uncoordinated thiols. This point may be discussed in relation to the cysteine/heavy metal ratio, which stands at 1.5 to 1.8 in most cases. This ratio seemed to be closer to 2 and was the basis for our choice of coordinating two cysteine molecules in molecular modeling. However, we have proposed earlier that coordinated cysteine molecules could coexist with uncoordinated ones standing upright in the interlayer, and accounting for the high d_{001} values. If this is true, the cysteine/metal ratio in the complexes should be closer to 1:1.

This caveat must be taken into account when comparing experimental data with the predictions of molecular modeling. According to the latter, the energetically favored form should be a thiol-bound complex in the case of Cd^{2+} , and a carboxylate-bound complex for Pb^{2+} and Zn^{2+} . The preferential coordination of Cd^{2+} with the thiol function is indeed compatible with the theory of hard and soft acids and bases⁵²: being a soft acid, Cd^{2+} tends to coordinate to the softer base, while Zn^{2+} and Pb^{2+} are borderline acids and thus may coordinate to the harder carboxylate.⁵³ However, the IR data suggest instead that the carboxylate is coordinated in all cases, while the thiol may be coordinated or not. This discrepancy could possibly be due to the fact that we adopted a 2:1 cysteine:metal ratio instead of a 1:1 ratio: more work is needed on this point.

The interaction with a series of heavy metal cations and cysteine in the gas phase has been studied in detail by Belcastro et al.³¹ In the present study cysteine in hydrated clay interlayers is studied, in which the zwitterionic form of cysteine is the most stable, as compared to the

neutral one in the gas phase. Nevertheless, it is interesting to compare the interaction geometries. For Zn^{2+} and Cd^{2+} these authors found an interaction with the three functional groups of cysteine and the cation, which is an unfavorable geometry in the clay system due to steric hindering.

In summary, it is possible to experimentally assess the molecular-level state of cysteine-heavy metals complexes, and to obtain theoretical information on these systems by molecular modelling. A fully consistent picture of heavy metals speciation in these systems should combine information from these two sources and has not yet been reached.

8. Acknowledgements

This work was performed using HPC resources from GENCI- [CCRT/CINES/IDRIS] (Grant 2013-[x2013082022]) and the CCRE of Université Pierre et Marie Curie. Dr. B. Diawara from LCPS ENS Paris is kindly acknowledged for providing us with ModelView used in the visualization of the structures.

Références

- 1- Berti, W.R. and L.W. Jacobs. *J. Environ. Qual.* 25 (1996)1025-1032.
- 2- Haitzer, M.; Aiken, G. R.; Ryan, J. N. *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37, 2436.
- 3- Jaber, M.; Miehe-Brendle, J.; Delmotte, L.; Le Dred, R. *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, 65, 155.
- 4- Jaber, M.; Miehe-Brendle, J.; Le Dred, R. *Chemistry Letters* **2002**, 954.
- 5- Jaber, M.; Miehe-Brendle, J.; Le Dred, R. *Journal of Materials Science* **2004**, 39, 1489.
- 6- Jaber, M.; Miehe-Brendle, J.; Michelin, L.; Delmotte, L. *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 5275.
- 7- Bhattacharyya, K. G.; Sen Gupta, S. *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 140, 114.
- 8- Cai, X.; Gao, Y.; Sun, Q.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 244, 19.
- 9- Falayi, T.; Ntuli, F. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, 20, 1285.
- 10- Schindler, P. W.; Fürst, B.; Dick, R.; Wolf, P. U. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, 55 469.
- 11- McLean E. O. and C. E. Marshall. *Soil science society of American journal.* 13 (1949)

- 179-182.
- 12- Singh G., Scrivastava P., S. Ramesh, J. Singh. *Euro cosmetics*. 54 (1996) 29-31.
 - 13- ZELEWSKI L.M., G. BENOIT and D.E. ARMSTRONG. *Biogeochemistry*. 52 (2001) 93-112.
 - 14- Schuster E. *Water, Air, and Soil Pollution*. 56 (1991) 667-680.
 - 15- Bouchoucha, M.; Jaber, M.; Onfroy, T.; Lambert, J.-F.; Xue, B. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 21813.
 - 16- Georgelin, T.; Jaber, M.; Bazzi, H.; Lambert, J.-F. *Origins of Life and Evolution of Biospheres* **2013**, 43, 429.
 - 17- Jaber, M.; Bouchoucha, M.; Delmotte, L.; Methivier, C.; Lambert, J.-F. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 19216.
 - 18- Jaber, M.; Lambert, J.-F. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, 1, 85.
 - 19- Jaber, M.; Spadavecchia, J.; Bazzi, H.; Georgelin, T.; Costa-Torro, F.; Lambert, J.-F. *Amino Acids* **2013**, 45, 403.
 - 20- Tielens, F.; Trejda, M.; Ziolk, M.; Dzwigaj, S. *Catalysis Today* **2008**, 139, 221.
 - 21- Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 16223.
 - 22- Berthon G. *Pure and applied chemistry*. 67 (1995) 1117-1240.
 - 23- W. Levason, C.A. McAuliffe, S.G. Murray. *Inorganic and Nuclear Chemistry*. 8 (1972) 97-100.
 - 24- H.de. Santana, A. Paesano, J. Antonio, C.S. da Costa, E. di Mauro, I.G. de Souza, F. Ivashita, C.M.D. de Souza, C.T.B V. Zaia, D. A.M. Zaia. *Amino acids*. 38 (2010) 1089-1099.
 - 25- W.J. Manning, W. Li, S.I. Cohen. *American heart journal*. 130 (1995) 615-617.
 - 26- Ayari F., Srasra E., Trabelsi-Ayadi M. *Desalination*. 185 (2005) 391-397.
 - 27- Środoń J. and McCarty D.K., *Clays and Clay Minerals* 56 (2008) 155-174.
 - 28- R.G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539
 - 29- S. Xu, J.B. Harsh. *Clay. Clay Miner.* 40 (1992) 567–574.
 - 30- OHazen, R. M. *American Mineralogist* **2006**, 91, 1715.
 - 31- Belcastro, M.; Marino, T.; Russo, N.; Toscano, M. *J. Mass Spectrom.* **2005**, 40, 300.
 - 32- Chatterjee, A.; Iwasaki, T.; Ebina, T.; Miyamoto, A. *Computational Materials Science* **1999**, 14, 119.
 - 33- Chatterjee, A.; Ebina, T.; Mizukami, F. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, 7306.
 - 34- El Adraa, K.; Timon, V.; Lambert, J. F.; Al-Rabaa, A. R.; Jaber, F.; Jaber, M.; Tielens, F. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, 116, 26414.
 - 35- M. Reinholdt, J. Miehe –Brendlé, L. Delmotte, R.L. Dred, M.H. Tuilier, R. Cortes, A. M. Flank. *European journal inorganic chemical*. 11 (2001), 2831-2841.
 - 36- Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1993**, 47, 558.
 - 37- Kresse, G.; Hafner, J. *Physical Review B* **1994**, 49, 14251.

- 38- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1996**, 77, 3865.
- 39- Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Physical Review Letters* **1997**, 78, 1396.
- 40- Tielens, F.; Gervais, C.; Lambert, J. F.; Mauri, F.; Costa, D. *Chemistry of Materials* **2008**, 20, 3336.
- 41- Calatayud, M.; Tielens, F.; De Proft, F. *Chemical Physics Letters* **2008**, 456, 59.
- 42- de Bocarme, T. V.; Chau, T. D.; Tielens, F.; Andres, J.; Gaspard, P.; Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Kruse, N. *Journal of Chemical Physics* **2006**, 125.
- 43- Tielens, F.; Andres, J.; Chau, T. D.; de Bocarme, T. V.; Kruse, N.; Geerlings, P. *Chemical Physics Letters* **2006**, 421, 433.
- 44- Tielens, F.; Calatayud, M.; Dzwigaj, S.; Che, M. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, 119, 137.
- 45- Tielens, F.; Trejda, M.; Ziolk, M.; Dzwigaj, S. *Catalysis Today* **2008**, 139, 221.
- 46- Blöchl, P. E.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 16223.
- 47- Kresse, G.; Joubert, D. *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.
- 48- Gournis, D.; Lappas, A.; Karakassides, M. A.; Tobbens, D.; Moukarika, A. *Phys. Chem. Miner.* **2008**, 35, 49.
- 49- A. Pawlukojc, J. Leciejewicz, A.J. Rairez-Cuesta, J. Nowicka-Scheibe. *Spectrochimica acta*. 61 (2005) 2474-2481.
- 50- V.G. Malkin, O.L. Malkina, D.R. Salahub. *Journal of american chemical society*. 117 (1995) 3294-3295.
- 51- W. Stricks, I. M. Kholtoff. *Journal of american chemical society*. 73 (1951) 1728-1733.
- 52- Shriver and Atkins. *Inorganic chemistry*. (2009).
- 53- Hoyau, S.; Norrman, K.; McMahon, T. B.; Ohanessian, G. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 8864.

***Chapitre V : Co-adsorption de cations de
métaux lourds par les composites
montmorillonite-cystéine***

Beaucoup de travaux publiés traitent de l'adsorption de cations de métaux lourds sur des argiles naturelles présentes dans les sols. Cependant, un mélange de ces polluants inorganiques est souvent coexistant avec ces matériaux lamellaires. D'où l'intérêt d'étudier la co-adsorption de cations de métaux lourds sur les composites montmorillonite-cystéine décrits dans le chapitre précédent. Les différentes méthodes spectroscopiques utilisées précédemment seront mises à profit pour la compréhension des interactions entre la matrice hybride et les cations de métaux lourds,

V.1. Co-adsorption du cation Hg^{2+} avec différents cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , le Cu^{2+} , le Zn^{2+} , le Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur le composite cystéine-montmorillonite.

a. Diffraction de Rayons X

Le diffractogramme de Rayons X de la montmorillonite synthétique présente les bandes (hkl) caractéristiques des smectites (Brindley 1977)¹ **Figure (V.1)**. Le pic correspondant à la réflexion (060) est situé à 1,49 Å, valeur significative du caractère dioctaédrique de ce composé. De même la position observée pour la raie (001) d'environ 1,23 nm sous une atmosphère d'humidité relative $P/P_0 = 0,80$ correspond aux valeurs relevées dans la littérature (M, Reinohldt, 2002)². Après adsorption de la cystéine, la d_{001} augmente jusqu'à 1,46 nm indiquant l'intercalation de cette dernière dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. .

Le premier cation considéré est le mercure d'abord adsorbé seul dans le composite cystéine-montmorillonite et ensuite co-adsorbé avec les autres cations à savoir le Co^{2+} , le Ni^{2+} , le Cu^{2+} , le Zn^{2+} , le Cd^{2+} et le Pb^{2+} . La d_{001} de la montmorillonite reste constante après adsorption de la cystéine et du Hg^{2+} . Après co-adsorption des autres cations, elle suit la même évolution globalement que dans le cas de l'adsorption des mono-cations décrit précédemment à savoir, elle diminue avec l'augmentation du rayon ionique des cations dû probablement à une hydratation moins importante. L'état d'hydratation sera présenté ultérieurement dans la section analyses thermiques.

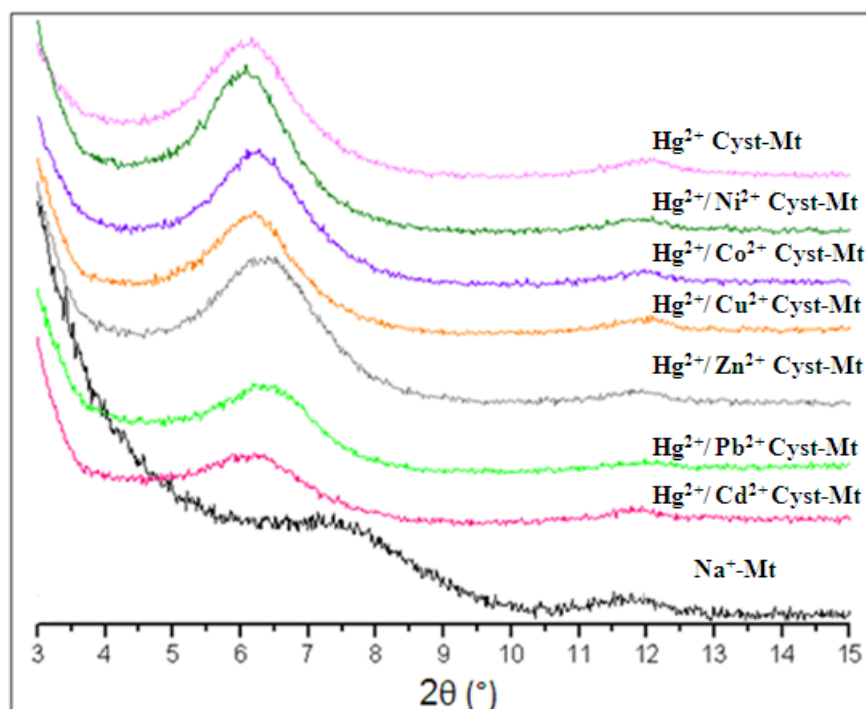


Figure (V. 1) : les courbes de DRX de Mt, Hg^{2+} cystéine-Mt et Hg^{2+} /cation cystéine-Mt.

b. Analyses thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle

La **Figure (V.2)** présente l'allure typique des courbes DTG d'une montmorillonite. Trois régions distinctes sont observées : un premier endotherme entre 50 à 130 °C attribué au départ de l'eau physisorbée ou déshydratation; un deuxième endotherme vers 180 °C correspondant à l'élimination de l'eau interfoliaire avec une perte en masse globale pour la déshydratation de 3,5 % et un troisième endotherme entre 350 et 650 °C attribuée à la déshydroxylation des feuillets de la Mt avec une perte en masse de 6,2 %. Après adsorption de la cystéine, la quantité d'eau physisorbée diminue de 6,73 à 3,7% due probablement à une organophilisation de l'argile. Par ailleurs, un pic exothermique apparaît entre 150 et 350 °C avec 4 % de perte en masse et correspond à l'oxydation de la cystéine. La perte en masse au-delà de 350 °C augmente à 8 % dont 6,2% résulte de la déshydroxylation et 1,8% des résidus de cystéine. Par conséquent, le taux de cystéine adsorbé est estimé à 5,8%,

La courbe DTG du composite Hg^{2+} /cystéine-Mt présente un endotherme supplémentaire vers 200 °C : le premier événement a déjà été attribué au départ d'eau physisorbée et le deuxième à la sphère d'hydratation liée au cation interfoliaire. Dans l'intervalle de

température 200 - 400 °C deux événements exothermiques sont observés : le premier à 246 °C et le deuxième à 330 °C attribués tous les deux à l'oxydation de la cystéine. Entre 400 et 800 °C, les mêmes phénomènes décrits pour la montmorillonite sont présents. Une quantification de la quantité d'eau globale et de cystéine a été effectuée à partir des données thermogravimétriques **tableau (V.1)**. Le pourcentage calculé pour des domaines de température inférieurs à 200°C diminue après intercalation de la cystéine et ré-augmente après adsorption et co-adsorption des cations de métaux lourds. Il est globalement du même ordre de grandeur pour le mercure et le mercure accompagné de Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} . Une augmentation nette est observée dans le cas de la co-adsorption du Zn^{2+} et du Pb^{2+} . Ceci est à corréler avec la quantité de cystéine présente après adsorption. Plus le pourcentage de cystéine diminue et plus la teneur en eau augmente. Le cas du plomb doit être considéré à part étant donné que ce n'est pas un métal de transition. Pour la co-adsorption du Zn^{2+} , la teneur de ce dernier étant nettement supérieure à celle du Hg^{2+} dans le solide, nous pouvons supposer que le mercure restant en solution interagit avec la cystéine pour former un complexe stable (constante de formation très élevée). Un dosage précis des teneurs en différents cations doit être effectué avant de continuer la discussion sur ces résultats. Pour résumer, les trois importantes observations sur les courbes d'analyses thermiques **tableau (V.1)**:

- 1- une augmentation de la perte d'eau due à la présence de deux cations avec des sphères d'hydratation différentes dans l'espace interfolaire,
- 2- une diminution de la quantité de cystéine adsorbée en présence de deux cations,
- 3- le pic à 330 °C dans les courbes DTG se décale d'ordre de 15 à 30 ° avec tous les cations. Ce décalage est expliqué par les différentes forces de coordination entre les cations et la cystéine.

Tableau (V. 1) : pertes de masses déduites des analyses thermiques des échantillons de Mt, cystéine-Mt, Hg²⁺-cystéine-Mt et Hg²⁺-cation cystéine-Mt.

Echantillon	25 - 200 °C	200 - 350 °C	350 - 800 °C	% Cystéine	% eau	d ₀₀₁
Na ⁺ -Mt	6,4	1,1	6,4	0,00	6,4	12,3
Cystéine-Mt	3,7	6,1	9,2	7,70	3,7	14,9
Hg ²⁺ Cystéine-Mt	5,5	5,8	9,4	7,6	5,5	14,5
Hg ²⁺ /Co ²⁺ Cystéine-Mt	5,7	4,8	9,1	6,4	5,7	14,25
Hg ²⁺ /Ni ²⁺ Cystéine-Mt	5	3,5	8,8	4,8	5,0	14,5
Hg ²⁺ /Cu ²⁺ Cystéine-Mt	5	4	8,6	5,1	5,0	14,2
Hg ²⁺ /Zn ²⁺ Cystéine-Mt	7,8	3,4	8,4	4,3	7,8	13,9
Hg ²⁺ /Cd ²⁺ Cystéine-Mt	5,8	4,1	8,9	5,4	5,8	14,5
Hg ²⁺ /Pb ²⁺ Cystéine-Mt	6,5	3,9	10,1	6,5	6,5	13,9

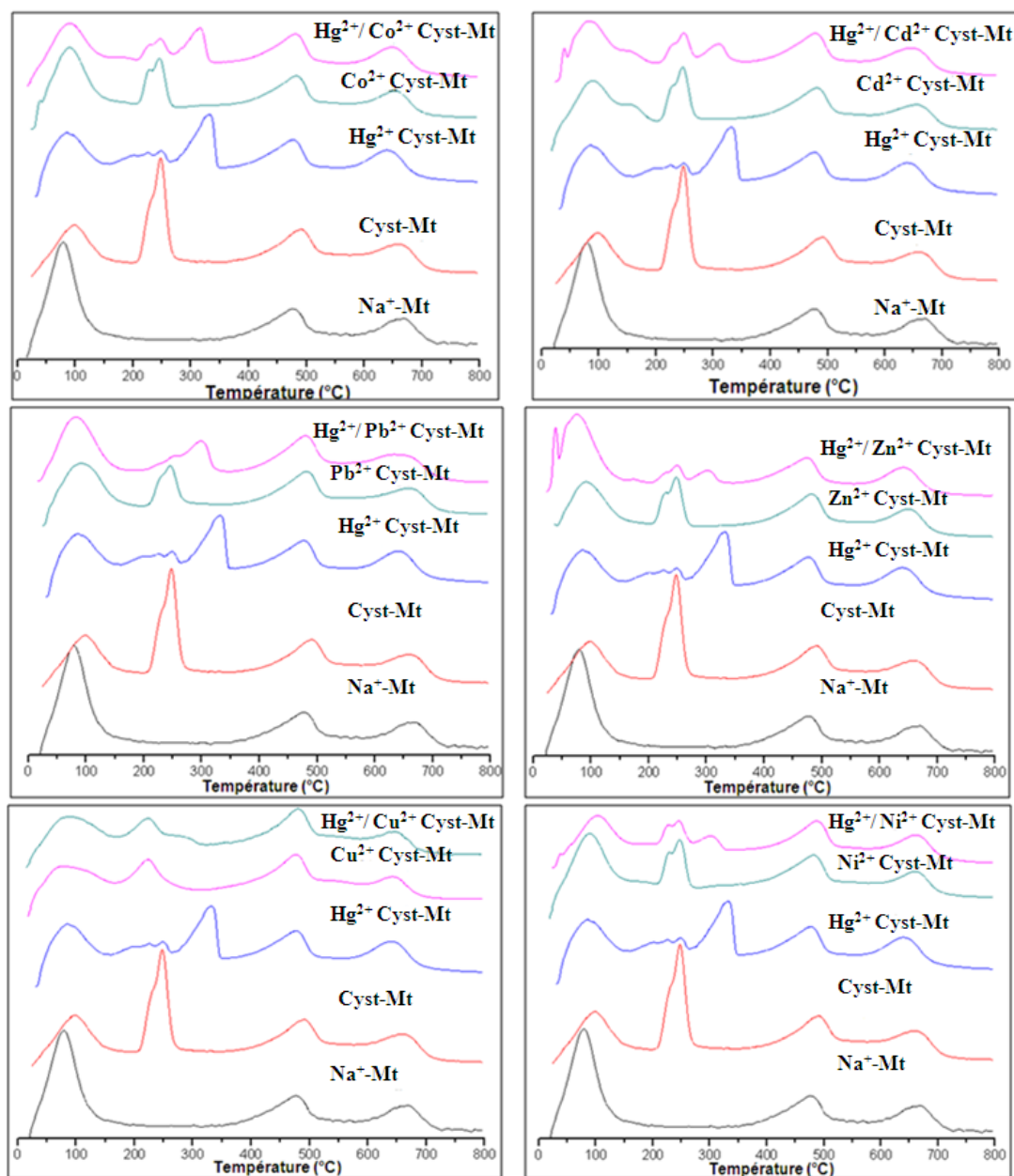


Figure (V. 2) : courbes d'analyses thermiques de la Mt, du composite cystéine-Mt, du composite Hg^{2+} cystéine-Mt et des composites Hg^{2+} /cation cystéine-Mt.

c. La Spectrométrie de fluorescence X

Le dosage des différents cations a ensuite été effectué par fluorescence X. La **figure (V.3)** montre la quantité co-adsorbée de mercure avec les différents cations. Le nombre de cations adsorbé de Hg^{2+} , à partir d'une solution de Hg^{2+} pur, est de 0,174 moles/maille. Ce nombre

diminue fortement quand on co-adsorbe un autre type de cation. Dans tous les cas, la quantité du deuxième cation est supérieure à celle du mercure. La quantité de cations co-adsorbée évolue globalement dans le sens de la diminution du rayon ionique des cations : en effet elle diminue en allant du Co vers le Pb (en considérant les erreurs dues à la manipulation et à l'appareil. **tableau (V.2)**).

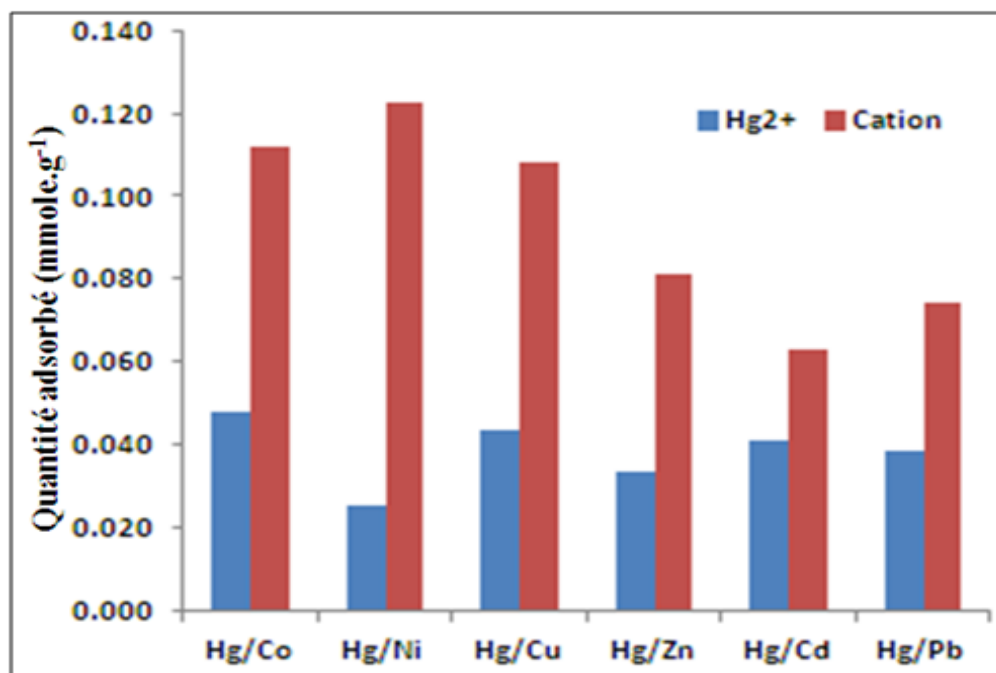


Figure (V. 3) : quantité adsorbée de Hg^{2+} en présence des différents cations.

d. La RMN du solide du ^{13}C

La cystéine, comme décrit précédemment possède trois carbones liés à trois groupes fonctionnels : le thiol, l'amine et le carboxylate. L'examen par RMN du ^{13}C de la cystéine montre sur le spectre trois pics : un pic à 28,5 ppm (C1) attribué au carbone lié au thiol, un pic à 56,6 ppm correspondant au carbone lié à l'amine protonée (C2) et un pic à 174 ppm affecté au carboxylate (C3). Après intercalation de la cystéine dans la montmorillonite, un décalage pour les différents carbones est observé : le C1 et le C3 suite à l'interaction avec le cation Na et le C2 suite à l'intercalation.

Dans le cas du composite Hg^{2+} cystéine-Mt le pic du carbone portant la fonction thiol se

scinde en deux l'un à 19 ppm et l'autre à 35 ppm. Il en est de même pour le carbone lié à l'amine: deux pics vers 57 et 60 ppm. Pour le carboxylate, un léger décalage est observé (175 ppm). La présence des deux pics pour les C1 indique deux formes de cystéine : une libre et l'autre formant un complexe avec le cation Hg. Dans le cas du C2, le fait d'avoir deux composantes pourrait indiquer deux formes de cystéine une intercalée et l'autre adsorbée en surface. La liaison de coordination entre le Hg^{2+} et la cystéine se fait probablement via la fonction thiol comme déjà décrit dans la littérature.³ Dans le cas de la co-adsorption du Hg^{2+} avec un autre cation, les mêmes effets sont observés avec des variations dans les intensités pour les pics scindés en 2 du C2, **Figure (V.4)**.

Le décalage de pic de carboxylate est très faible dans tous les cas. Ceci nous amène à exclure toute coordination du Hg^{2+} via le carboxylate.

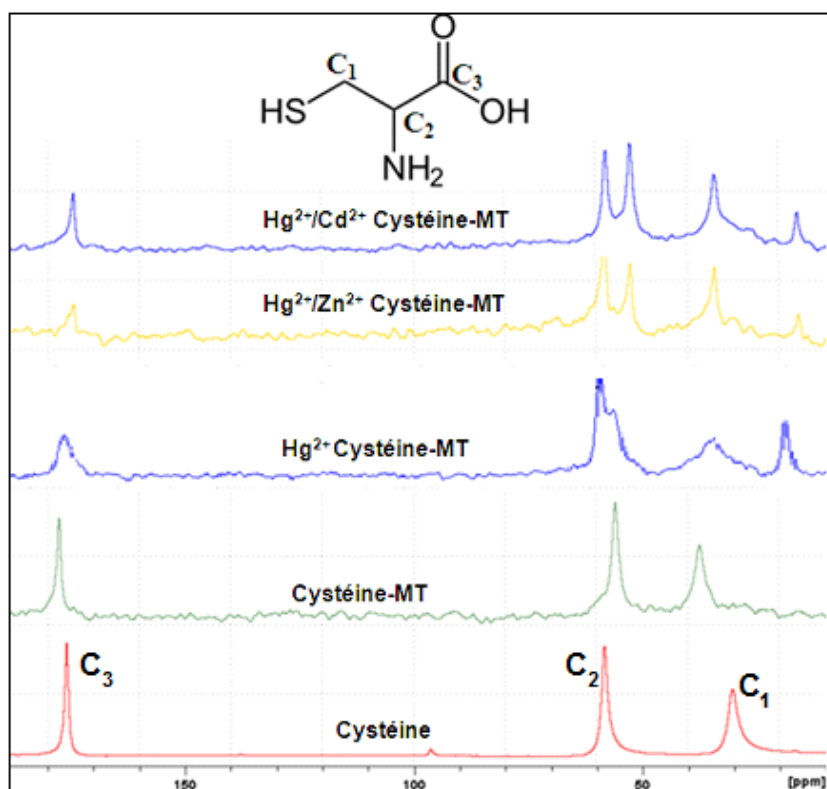


Figure (V. 4) : Spectres RMN ^{13}C de la cystéine, du composite cystéine-Mt, du composite Hg^{2+} cystéine-Mt et du composite $\text{Hg}^{2+}/\text{cation}$ cystéine-Mt.

Tableau (V. 2) : déplacements chimiques des ^{13}C présents dans la cystéine seule, la cystéine dans la Mt et la cystéine dans le composite Cation cystéine-Mt.

Echantillon	$\delta(\text{C-SH})$ ppm	$\delta(\text{C-NH}_3^+)$ ppm	$\delta(\text{COO}^-)$ ppm
Cystéine	28,5	56,6	174
Cystéine-Mt	37	55,8	177,7
Hg^{2+} Cystéine-Mt	19/35	57/59,8	175
$\text{Hg}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ cystéine-Mt	16/34,5	53/58,5	174,5
$\text{Hg}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ cystéine-Mt	16,3/34,3	52,8/58,1	174,2

e. Discussion

Comme décrit précédemment, la quantité de cystéine adsorbée diminue après adsorption des cations de métaux lourds. Afin de mieux comprendre ce qui se passe entre la solution et le solide, il est intéressant de comparer le rapport cystéine/cation dans la matrice et dans la solution. Le **tableau (V.3)** montre que la quantité de cystéine intercalée est 3 à 4 fois plus importante que celle du cation. Par conséquent de la cystéine non complexée pourrait exister. Cette proposition est cohérente avec les résultats de RMN ^{13}C . Dans la solution, la situation est très différente : les données sont inverses, pour chaque cystéine on a plusieurs cations suggérant ainsi la présence de complexe cation-cystéine.

Tableau (V. 3) : Rapport Cystéine/cation dans la matrice et dans la solution pour Hg^{2+} Cystéine-Mt et Hg^{2+} /cation Cystéine-Mt.

Produit	Ratio Cystéine/cation (matrice)	Ratio Cystéine/cation (solution)
Hg^{2+} Cystéine-Mt	2,73	0,02
Hg^{2+}/Co^{2+} Cystéine-Mt	3,33	0,13
Hg^{2+}/Ni^{2+} Cystéine-Mt	2,73	0,33
Hg^{2+}/Cu^{2+} Cystéine-Mt	2,91	0,29
Hg^{2+}/Zn^{2+} Cystéine-Mt	3,00	0,42
Hg^{2+}/Cd^{2+} Cystéine-Mt	4,25	0,25
Hg^{2+}/Pb^{2+} Cystéine-Mt	4,56	0,11

V.2. Co-adsorption du cation Cu^{2+} avec différents cations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+}) sur le composite cystéine-montmorillonite.

a. Diffraction de Rayons X

Le deuxième et dernier cation considéré en co-adsorption dans le composite cystéine-montmorillonite est le cuivre. Les autres cations considérés sont le Co^{2+} , le Ni^{2+} , le Cu^{2+} , le Zn^{2+} , le Cd^{2+} et le Pb^{2+} . La d_{001} de la montmorillonite diminue de 14,9 Å à 14,3 Å après l'adsorption du Cu^{2+} . Cette observation est certainement à corréler à nouveau avec le rayon ionique du cuivre qui est moins important que le mercure. Après co-adsorption des autres cations, la d_{001} reste globalement constante comme dans le cas du cuivre sauf dans le cas du Ni^{2+} . D'autres paramètres sont à considérer pour comprendre cette évolution et notamment la quantité de cystéine, d'eau et des différents cations retenus et seront présentés dans les

paragraphe ci-dessous.

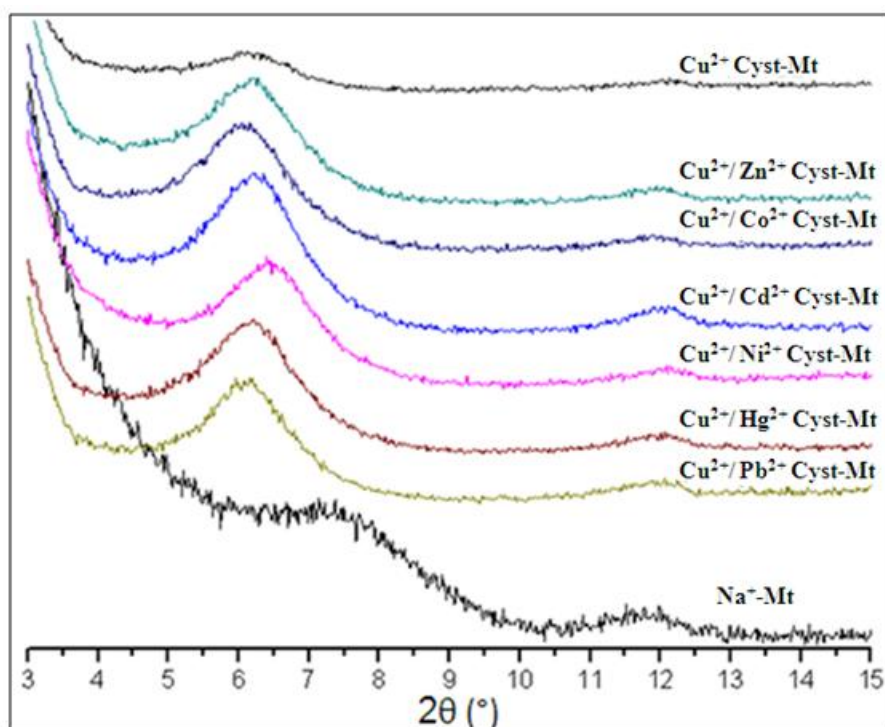


Figure (V. 5) : les courbes de DRX de Mt, Cu^{2+} cystéine-Mt et Cu^{2+} /cation cystéine-Mt.

b. Analyses thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle

Comme décrit précédemment, trois zones sont à observer sur les courbes d'analyses thermiques du composite Cu^{2+} -cystéine-Mt: la déshydratation entre 25 et 200 °C, l'oxydation de la matière organique entre 200 et 350 °C et la déshydroxylation au delà de 350 °C **Figure (V.6)**. Cependant une diminution importante de la quantité de cystéine et une augmentation de la quantité d'eau sont à noter par rapport au composite cystéine-Mt **tableau (V.4)**. La température de début d'oxydation de la cystéine est retardée de 223 °C à 246 °C. Ceci est probablement dû à la stabilité du complexe Cu^{2+} -cystéine-Mt formé.

La comparaison entre les résultats d'analyse thermique du composite Cu^{2+} -cystéine-Mt et le composite Cu^{2+} /cation cystéine-Mt montre que **tableau (V.4)** et **figure (V.7)** :

- 1- La quantité d'eau adsorbée est en accord avec l'énergie d'hydratation de chaque cation à l'exception du plomb.
- 2- La quantité de cystéine dans le composite Cu^{2+} -cystéine-Mt suit la même tendance

que dans le cas de la co-adsorption avec le mercure : En effet, elle diminue de 0,03 mmole,g⁻¹ avec le Co²⁺, Cd²⁺ et Pb²⁺ ; de 0,05 mmole,g⁻¹ avec le Ni²⁺ et de 0,13 mmole,g⁻¹ avec le Zn²⁺.

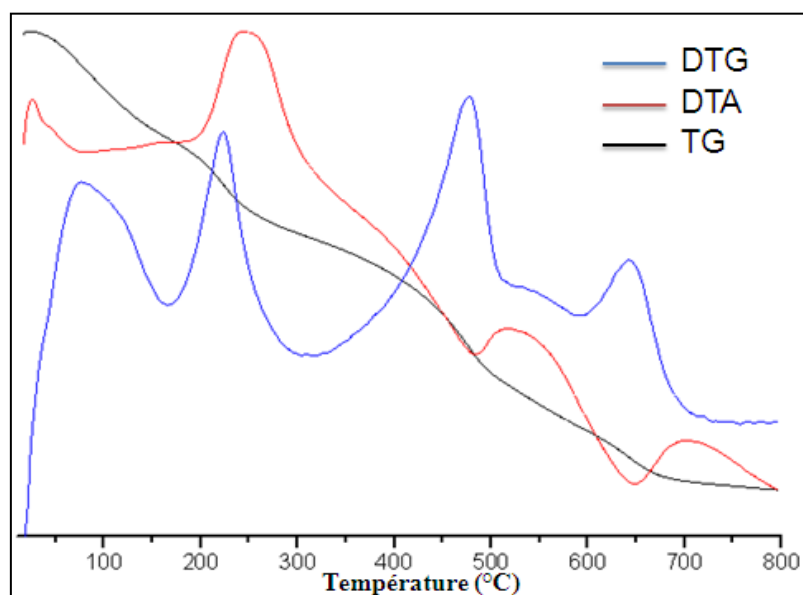


Figure (V. 6) : Courbes d'analyses thermiques du composite Cu²⁺-cystéine-Mt.

Tableau (V. 4) : pertes de masses déduites des analyses thermiques des échantillons de Mt, cystéine-Mt, Cu²⁺-cystéine-Mt et Cu²⁺-cation cystéine-Mt.

Echantillon	25-200°C	200-350°C	350-800°C	%Cystéine	% eau	d ₀₀₁
Mt	6,4	1,1	6,4	0,00	6,4	12,3
Cystéine-Mt	3,7	6,1	9,2	7,7	3,7	14,9
Cu ²⁺ Cystéine-Mt	4,5	3,3	8,6	4,4	4,5	14,3
Cu ²⁺ /Co ²⁺ Cystéine-Mt	6,8	3	8,7	4,1	6,8	14,3
Cu ²⁺ /Ni ²⁺ Cystéine-Mt	6,4	3,1	8,6	4,1	6,4	13,8
Cu ²⁺ /Zn ²⁺ Cystéine-Mt	6,4	2,8	8,1	3,3	6,4	14,3
Cu ²⁺ /Cd ²⁺ Cystéine-Mt	4,8	4,4	9,4	6,3	4,8	14,2
Cu ²⁺ /Hg ²⁺ Cystéine-Mt	5	3,5	8,8	4,8	5,0	14,2
Cu ²⁺ /Pb ²⁺ Cystéine-Mt	5,9	3,4	8,7	4,6	5,9	14,3

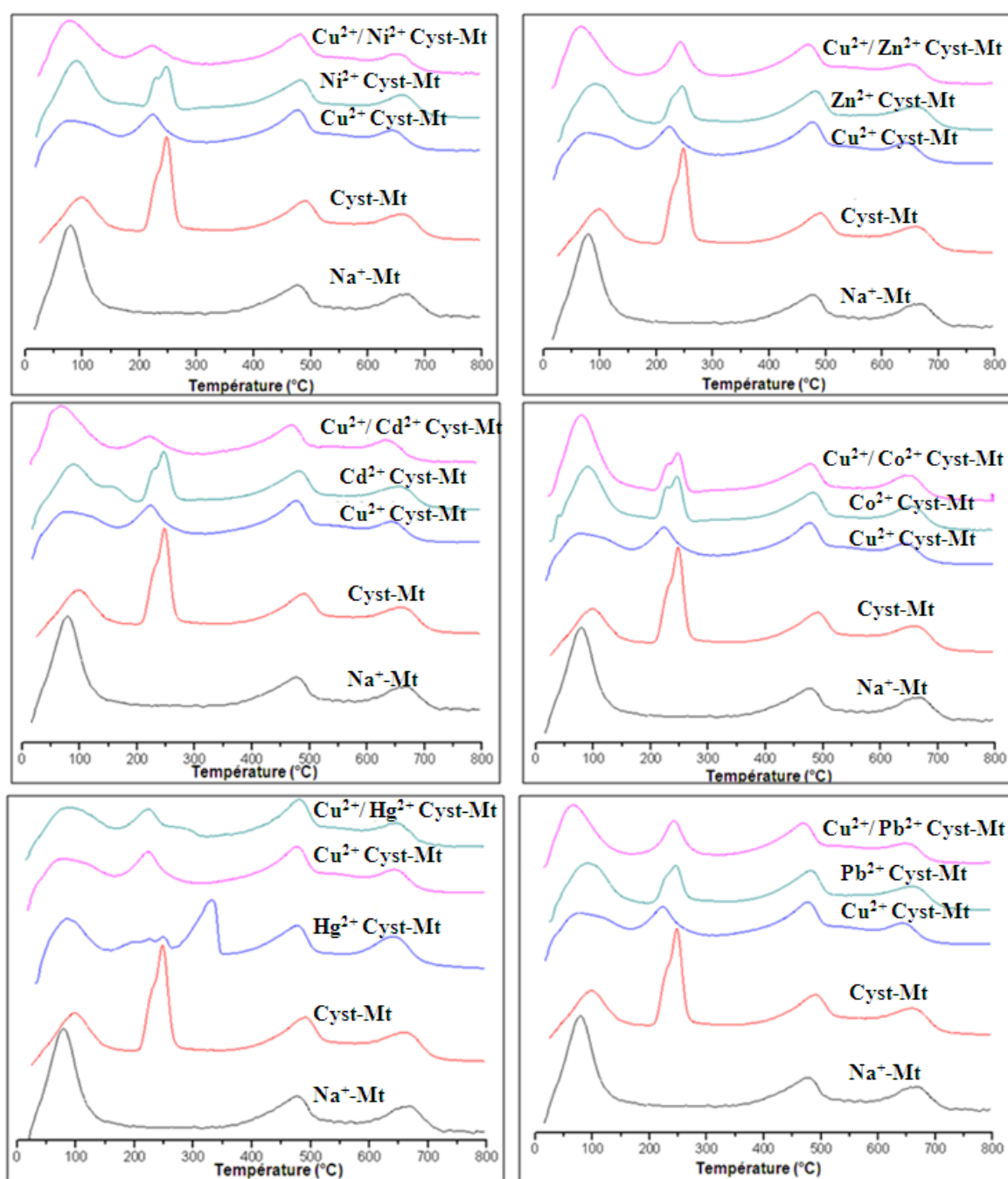


Figure (V. 7) : courbes d'analyses thermiques de la MT, du composite cystéine-Mt, du composite Hg^{2+} cystéine-Mt et des composites Hg^{2+} /cation cystéine-Mt.

c. La Spectrométrie de fluorescence X

La **figure (V.8)** montre la quantité co-adsorbée de cations Cu^{2+} avec les cations Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} . L'effet inverse est observé avec le cuivre par comparaison au mercure. En présence d'un autre cation, la quantité de cuivre adsorbée est la plus importante. La quantité de cations co-adsorbée reste globalement constante pour les cations Co, Ni et Zn, diminue fortement pour le cation Cd et augmente à nouveau pour le plomb.

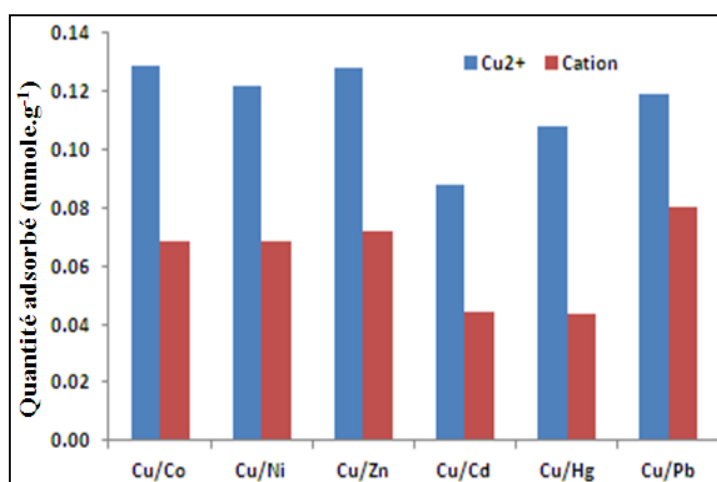


Figure (V. 8) : Quantité adsorbée de Cu^{2+} en présence des différents cations.

d. Discussion

De même, la quantité de cystéine adsorbée diminue après adsorption des cations de métaux lourds. Afin de mieux comprendre ce qui se passe entre la solution et le solide, il est intéressant de comparer le rapport cystéine/cation dans la matrice et dans la solution. L'hypothèse de la présence d'une cystéine complexée et d'une cystéine libre est aussi envisageable **tableau (V.5)**. Ce qui implique l'affinité de cystéine par rapport au mercure est plus grand que celle par rapport au cuivre.

Tableau (V. 5) : Rapport Cystéine/cation dans la matrice et dans la solution dans le composite Cu^{2+} -Cystéine-Mt.

Produit	Ratio Cystéine/cation (matrice)	Ratio Cystéine/cation (solution)
Cu^{2+} Cystéine-Mt	1,52	0,36
$\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ Cystéine-Mt	1,7	0,82
$\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ Cystéine-Mt	1,86	0,78
$\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ Cystéine-Mt	1,38	1
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$ Cystéine-Mt	3,95	0,29
$\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ Cystéine-Mt	2,74	0,61
$\text{Cu}^{2+}/\text{Pb}^{2+}$ Cystéine-Mt	1,93	0,68

Conclusion

L'analyse des résultats de co-adsorption des cations de métaux lourds sur les composites cystéine-montmorillonite nous amène à conclure sur les points suivants :

- Co-adsorption réussie pour les cations des métaux lourds sur le système cystéine-montmorillonite avec une capacité d'adsorption différente pour chaque cation.
- L'adsorption des cations induit une désorption légère de la cystéine dans le cas du mercure mais elle est assez importante dans le cas de cuivre.
- La RMN du ^{13}C montre deux pics pour les fonctions amine et thiol ce qui suggère la présence de deux types de cystéine : l'un complexé avec les cations et l'autre libre.
- Le rapport cystéine/cation en présence du mercure est plus important que celui en présence du cuivre ce qui implique la bonne affinité de la cystéine pour le mercure via sa fonction thiol.

Références

1. R.E. Newnham, J.J. Kramer, W.A. Schulze, and G.W. Brindley. *Phys. Chem. Minerals* 1 (1977) 379-384 .
2. M. Reinholdt, J. Miehe –Brendlé, L. Delmotte , R.L. Dred, M.H. Tuilier, R. Cortes, A. M. Flank . *European journal inorganic chemical*. 11 (2001), 2831-2841.
3. Daniele Malferrari, Maria Franca Brigatti, Augusto Marcelli, Wangsheng Chu, Ziyu Wu. *Applied clay science* 50 (2010) 12-18.

***Chapitre VI : Adsorption de polluants
émergeants sur la montmorillonite :
l'exemple de la sulfadiazine et des cations
de métaux lourds***

VI.A. Adsorption de la sulfadiazine sur la Montmorillonite sodique

Les chapitres précédents ont montré un fort potentiel des argiles cationiques pour l'adsorption ou la co-adsorption de molécules organiques et de cations de métaux lourds. D'un point de vu sociétal, éliminer des cations de métaux lourds est un enjeu important mais une autre source de pollution émerge depuis peu. Les résidus de médicaments ou de produits phytosanitaires entraînent une pollution actuellement non maîtrisée dans les sols agricoles de nombreux pays. La co-adsorption de ces produits dits émergents et des cations de métaux lourds est donc particulièrement recherchée. Dans le cadre de la thèse, nous avons réalisé des études préliminaires sur l'adsorption d'un polluant organique, la sulfadiazine, **figure (VI.1)**.

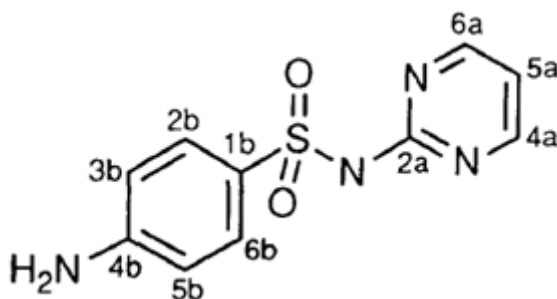


Figure (VI. 1) : structure de la sulfadiazine.

Dans un second temps, nous avons analysé la capacité d'un matériau hybride argiles/sulfadiazine vis-à-vis de l'adsorption de cations de métaux lourds.

a. Effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption de la sulfadiazine sur la montmorillonite a été étudié à température ambiante avec une concentration de la sulfadiazine de 70 mg.l⁻¹. Le pH initial de la solution a été ajusté par addition de HCl (0,1 M) jusqu'à atteindre les valeurs souhaitées. Les résultats présentés sur la **figure (VI.2)** indiquent que le procédé d'adsorption est fortement dépendant du pH. Le maximum d'adsorption est observé pour un pH de 2 et chute drastiquement passé pH 3. En milieu acide, la sulfadiazine est chargée positivement. Le mécanisme d'adsorption semble donc lié à un processus d'échange cationique.

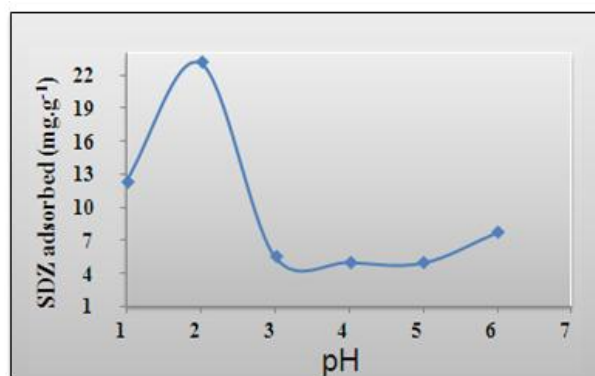


Figure (VI. 2) : influence du pH sur l'adsorption de la sulfadiazine dans la montmorillonite.

b. Influence du temps

La cinétique d'adsorption **figure (VI.3)** de la sulfadiazine a été déterminée sur la montmorillonite à pH = 1,5. Les résultats ont montré que 80% de la sulfadiazine ont été absorbées au bout de 8 h de contact. Après 20 h de contact, la courbe atteint un plateau, l'équilibre d'adsorption est atteint.

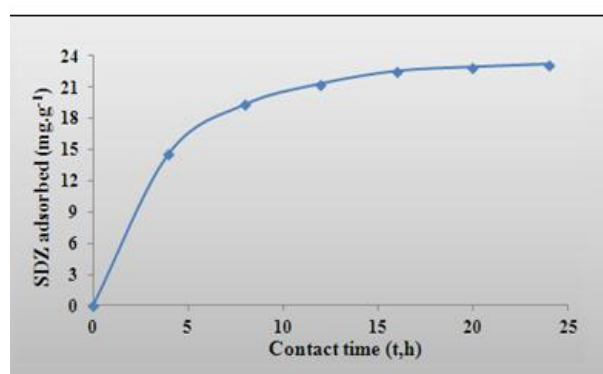


Figure (VI. 3) : influence du temps de contact sur l'adsorption de la sulfadiazine dans la montmorillonite.

c. Caractérisation du composite Sulfadiazine / Montmorillonite

DRX

La d_{001} de la montmorillonite est de 12,3 Å. Après l'adsorption de la sulfadiazine ($H = 1.5$

quantité initial 23.mg /g, temps de contact de 24h), la d_{001} augmente à 13,8 Å **Figure (VI.4)**. Cet élargissement des feuillets, confirme la présence de la sulfadiazine dans l'espace interfoliaire. L'augmentation de la d_{001} est l'ordre de 1,6 Å ce qui peut nous amener à envisager l'intercalation de la sulfadiazine parallèlement aux feuillets de la montmorillonite dans la mesure où la molécule présente une largeur de 2,5Å.

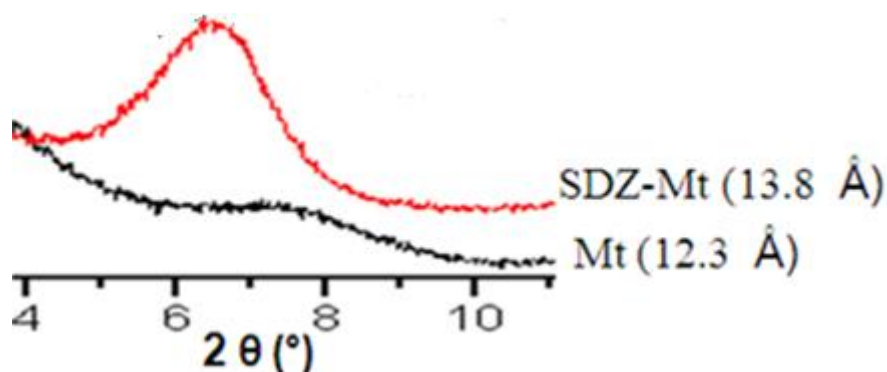


Figure (VI. 4) : Diffractogramme partiel des échantillons $\text{Na}^+\text{-Mt}$, SDZ-Mt .

Analyses thermiques

La **figure (VI.5)** rappelle la courbe DTG de la montmorillonite. Celle-ci est divisée en deux parties. Entre 25 °C et 200 °C à lieu une réaction endothermique, correspondante à une déshydratation. Cette perte d'eau correspond à une perte de 6,2% en masse. La partie comprise entre 350 °C et 800 °C montre deux événements endothermiques correspondants à la déshydroxylation (6,44% la perte de masse). Après intercalation de la sulfadiazine, la perte de l'eau dans la plage de température comprise entre 25 °C et 200 °C est de 4,07%. Ceci montre que la présence de la sulfadiazine a entraîné l'élimination de molécule d'eau concomitante à l'élimination de sodium lors du processus d'échange cationique. Ceci confirmerait donc bien la nature du mécanisme envisagé. Un nouvel événement exothermique est présent entre 200 °C et 350 °C et correspond à une perte de masse de 1,38%. La perte de masse dans la plage de température comprise entre 350 °C et 800 °C augmente de 6, 44 % à 8,45%. Initialement attribué à la déshydroxylation du support en l'absence de sulfadiazine, cette gamme de température doit probablement contenir l'oxydation d'une partie de la sulfadiazine après adsorption.

En outre, l'adsorption des cations des métaux lourds induit une diminution de la quantité de la sulfadiazine: ceci est prouvé par DTG cation SDZ-Mt. **Tableau (VI.1)**

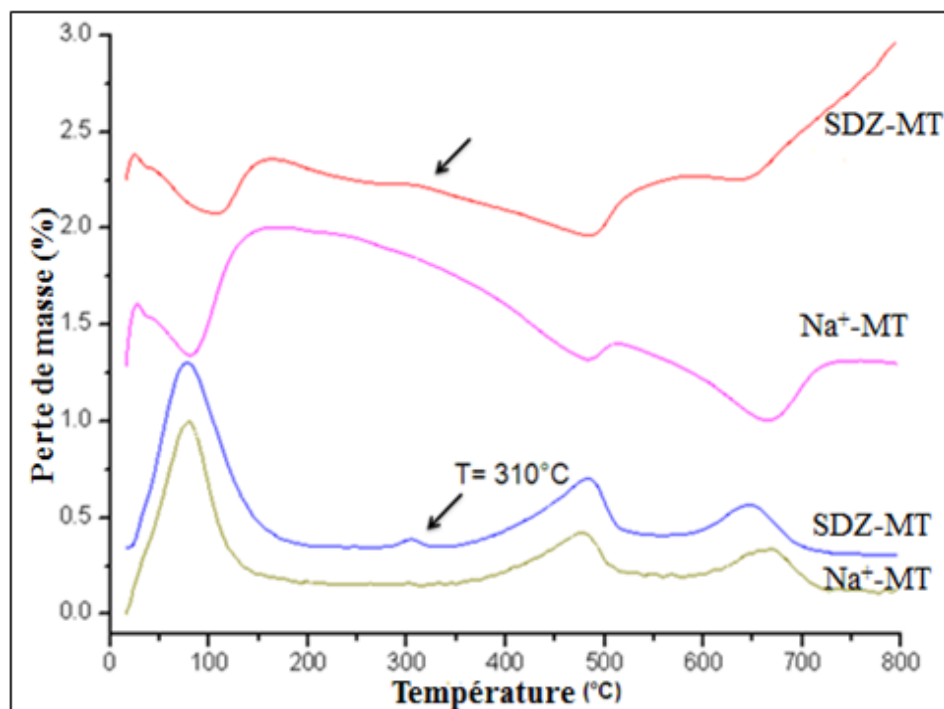


Figure (VI. 5) : courbes TG et DTG de Na⁺-Mt et SDZ-Mt.

VI.B. Adsorption de cations de métaux lourds sur le composite Mt-Sulfadiazine

L'adsorption de cations de métaux lourds a dans un premier temps été suivi par DRX. Il a été observé une légère diminution de la d_{001} après l'adsorption des cations de métaux lourds sans pour autant revenir à la valeur de 12,3 Å, correspondante à la Mt-sodique, **figure (VI.6)**. Cette diminution peut être attribuée à la désorption d'une partie ou de l'intégralité de sulfadiazine. Cette hypothèse a été validée par des études en ATG montrant en effet, une diminution de la contribution thermique de la sulfadiazine.

3.

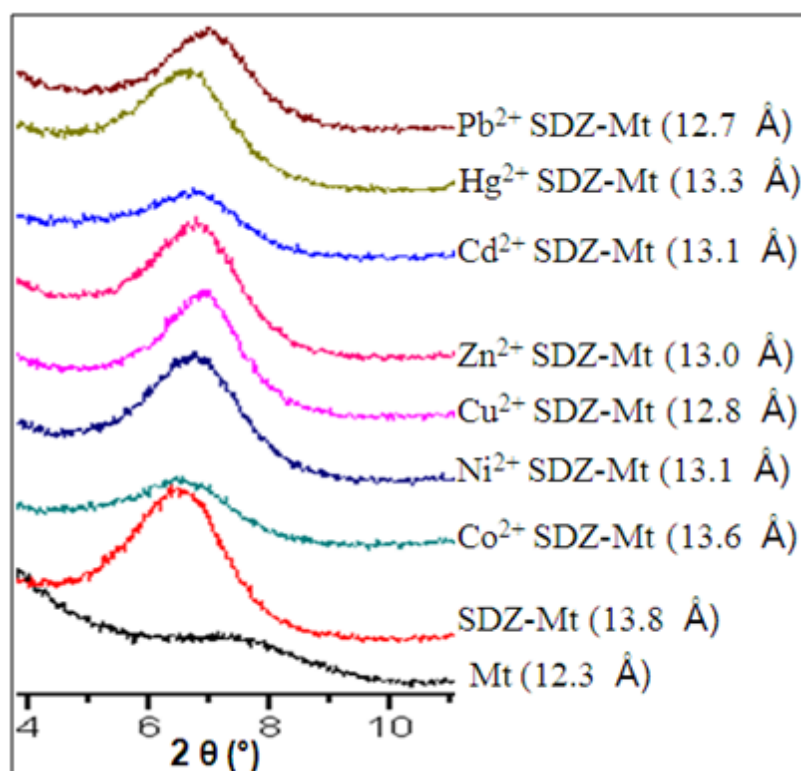


Figure (VI. 6) : Diffractogrammes de rayon X de Na^+ -Mt, SDZ-Mt et cation SDZ-Mt.

En parallèle de l'étude ATG, la capacité d'absorption des cations sur le composite Mt-sulfadiazine a été mesurée par spectroscopie de fluorescence X. Le **tableau (VI.1)** résume les résultats de ces analyses.

Pour l'ensemble des cations, il a été observé une nette diminution de la quantité de la sulfadiazine après adsorption des cations. Dans le cas du Zn^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} environ $0,01 \text{ mmole.g}^{-1}$ de sulfadiazine ont été désorbées ; $0,02 \text{ mmole.g}^{-1}$ de sulfadiazine dans le cas du Co^{2+} et Hg^{2+} et enfin $0,03 \text{ mmole.g}^{-1}$ de sulfadiazine dans le cas du Cu^{2+} et Pb^{2+} .

Par ailleurs, l'adsorption de cations de métaux lourds a été démontrée par spectroscopie de fluorescence X et par DRX. Environ $0,08 \text{ mmole/g}$ de cations ont été adsorbés et en prenant en compte la désorption concomitante de sulfadiazine, nous pouvons évaluer à environ 1 le rapport sulfadiazine/cation. Néanmoins, les résultats sur le Cd^{2+} sont légèrement différents. Deux fois moins de cations ont été adsorbés pour une même quantité résiduelle de

sulfadiazine

Tableau (VI. 1) : quantité de SDZ et cation adsorbé sur la montmorillonite en mmole.g⁻¹ et le rapport SDZ/cation.

Produit	Quantité de SDZ mmole.g ⁻¹	Quantité de cation mmole.g ⁻¹	Rapport SDZ/ Cation
Mt	0	0	0
Sulf-Mt	0,09	0	0
Co ²⁺ Sulf-Mt	0,07	0,08	0,83
Ni ²⁺ Sulf-Mt	0,08	0,07	1,17
Cu ²⁺ Sulf-Mt	0,06	0,08	0,76
Zn ²⁺ Sulf-Mt	0,08	0,08	0,99
Cd ²⁺ Sulf-Mt	0,08	0,04	1,81
Hg ²⁺ Sulf-Mt	0,07	0,09	0,84
Pb ²⁺ Sulf-Mt	0,06	0,08	0,71

Contrairement à la cystéine ou à la montmorillonite seule, la sulfadiazine ne semble pas avoir les mêmes capacités d'adsorption de cations. La **figure (VI.7)** met en confrontation les résultats de la montmorillonite sodique avec ceux de la montmorillonite/sulfadiazine. Il est ainsi possible de constater une nette diminution de la capacité d'adsorption des cations en présence de sulfadiazine. Par exemple, la capacité d'adsorption du Co²⁺ passe de 18 % à 7 % en présence de sulfadiazine. Une diminution qui s'avère être du même ordre de grandeur pour l'ensemble des cations.

Cette diminution peut être expliquée de deux manières. La première raison est à chercher au niveau de la molécule même de sulfadiazine. Cette molécule est particulièrement volumineuse comparé à celle de la cystéine et elle présente aussi des groupes fonctionnels moins donneurs d'électrons que la cystéine. Il n'est donc pas forcément étonnant de constater une diminution de la capacité d'adsorption de cation. Mais il faut relativiser ce résultat dans la mesure où contrairement à la cystéine, parfaitement biocompatible, l'adsorption de sulfadiazine permet d'éliminer en parallèle de cation de métaux lourds, un polluant émergent. Il s'agit maintenant de trouver un juste milieu entre l'élimination de ces cations et

l'adsorption de polluants organiques.

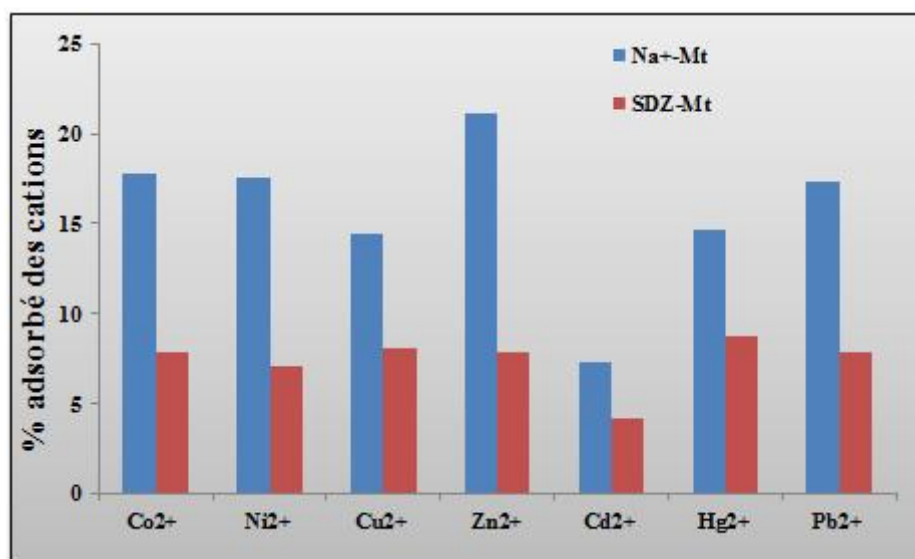


Figure (VI. 7) : diagramme représente le % adsorbé des cations des métaux lourds sur Na⁺-Mt et SDZ-Mt.

VI.C. Perspectives

L'étude de la structure moléculaire de la sulfadiazine dans l'espace interfoliaire de l'argile doit être menée par RMN ¹³C. Les premières études menées sur un composite faiblement chargé en sulfadiazine ont montré des évolutions particulièrement importantes dans les déplacements chimiques des carbones de la molécule. L'adsorption modifiant l'environnement chimique de la molécule cette observation n'a rien de surprenant. Pour autant, l'analyse précise de la structure de la molécule s'avère difficile dans la mesure où après adsorption une grande partie de la résolution est perdue au niveau du cycle pyridine. En effet, la « disparition » du signal des carbones 2a et 5a posent problème, **figure (VI.8)** et il sera nécessaire d'augmenter significativement la charge en sulfadiazine pour évaluer si cette « disparition » est due à un changement majeur dans l'environnement chimique de la molécule ou s'il s'agit d'une dégradation de celle-ci au niveau du cycle pyridine.

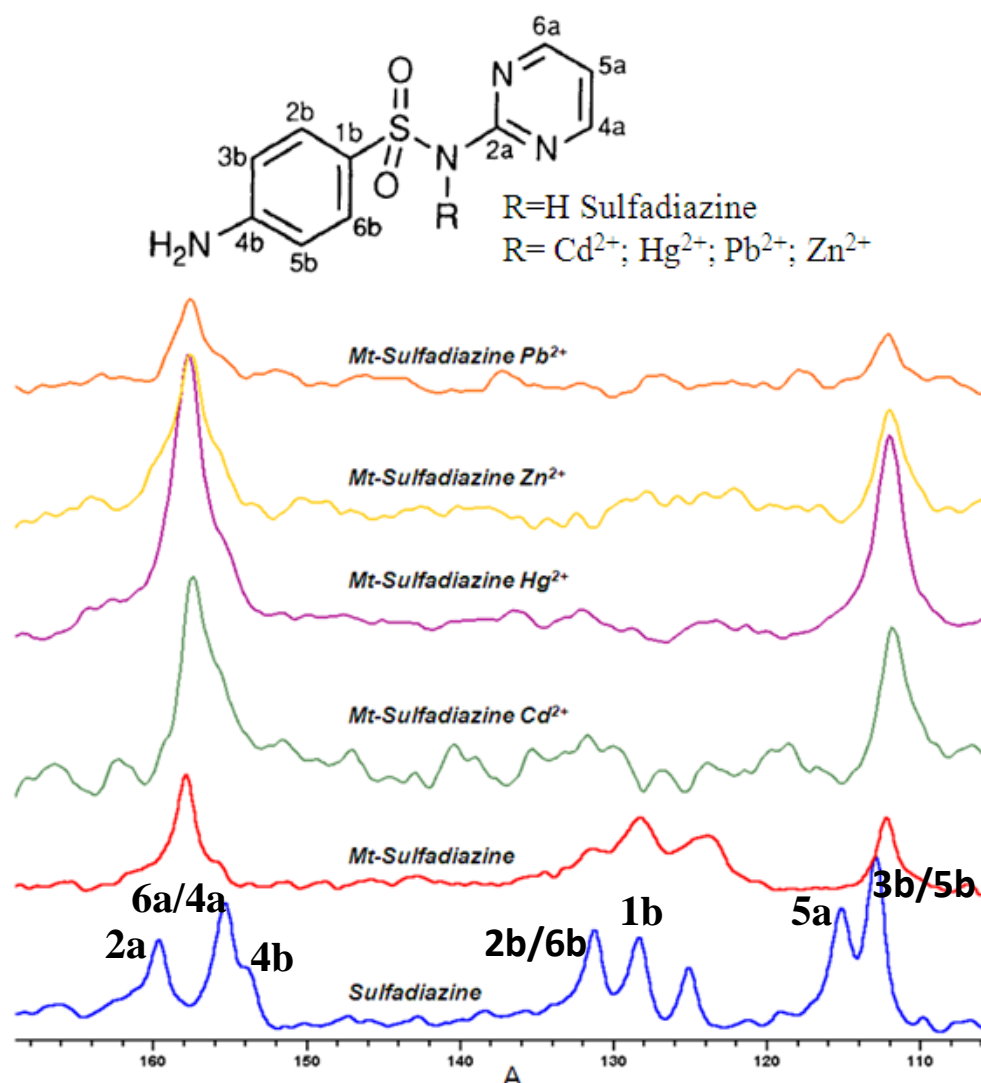


Figure (VI. 8) : Spectres RMN ^{13}C de la sulfadiazine, du composite sulfadiazine-Mt, du composite cation sulfadiazine-Mt.

Cette probable dégradation pourrait-être par ailleurs particulièrement intéressante dans la mesure où piéger un polluant émergent puis le dégrader in situ donnerait au composite une valeur ajoutée certaine.

Suite à ces travaux en RMN, un travail en infrarouge sera mené en complément des analyses précédentes.

Conclusion générale

L'ensemble de notre travail avait comme objectif l'élimination des polluants inorganiques, comme les métaux lourds et les espèces organiques. Dans la littérature, différentes méthodes ont été utilisées pour éliminer ces polluants. Nous citons par exemple la précipitation chimique, l'échange des ions, l'osmose, l'extraction par solvant et l'adsorption. Or, nous avons choisi la méthode d'adsorption en se basant sur ses différents avantages tels que son utilisation lors de la présence de polluants à de faibles concentrations, la facilité de sa mise en œuvre, les interactions chimiques, la possibilité de régénérer et de réutiliser l'argile, rajouté à cela un coût de revient faible.

Deux phyllosilicates ont été abordés durant ce travail : la montmorillonite et la saponite, des excellents adsorbants, grâce à leur structure lamellaire, leurs propriétés d'échange cationique et leur abondance dans la nature.

Plusieurs études traitent l'adsorption des cations sur des argiles tout en détaillant la capacité et les isothermes d'adsorption, mais rare sont les études qui s'intéressent à la compréhension des mécanismes d'adsorption de ces cations dans l'espace interfoliaire de l'argile en présence et en absence de ligands au niveau moléculaire. En ceci en particulier par une approche combinée théorique et expérimentale.

Afin d'augmenter les propriétés d'adsorption des polluants inorganiques et organiques et de les améliorer, nous avons établi une modification de l'argile par l'intercalation de ligands organiques dans les feuillets aboutissant ainsi à l'obtention de matériaux hybrides inorganiques-organiques.

La cystéine fût notre choix comme ligand vue sa taille et ses trois groupes fonctionnels (l'amine, le thiol et la carboxylate) qui servent à complexer les cations des métaux lourds et à éviter leur relargage.

Les cations des métaux lourds (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} et Pb^{2+}) que nous avons étudiés pendant notre travail ont un impact néfaste sur l'environnement et la santé, même s'ils sont présents en concentrations faibles

Les systèmes choisis ont été caractérisés d'abord par des méthodes

macroscopiques telles : étude cinétique, étude en fonction du pH, mesure d'isothermes d'adsorption, étude de la réactivité thermique par TG, étude cristallographique par DRX et l'analyse quantitative des cations par la fluorescence de rayon X. Au niveau moléculaire, la principale technique que nous avons appliquée fut la spectroscopie de RMN de ^{13}C à l'état solide, la spectroscopie IR qui nous a aidé à expliquer les différentes interactions et à déterminer la nature du complexe.

Au niveau théorique, la modélisation moléculaire a consisté à compléter et à confirmer les résultats des études expérimentales et à comprendre la conformation géométrique des espèces chimiques.

Nous avons commencé le travail par l'intercalation de la L-DOPA sur la saponite, cette partie a été bien discutée des deux côtés expérimental et théorique. Nous avons étudié par la méthode DFT, la géométrie de L-DOPA dans l'espace interfoliaire de l'argile, l'effet de la forme neutre/zwitterionique de la L-DOPA sur son interaction avec l'argile et le degré d'hydratation de l'argile avec et sans la présence de L-DOPA.

L'énergie d'interaction de la L-DOPA-saponite a été trouvée égale à 0,48 eV par molécule, qui fut un paramètre important pour les applications de la vectorisation. Les résultats théoriques ont été trouvés en très bon accord avec l'expérience de l'analyse thermique.

L'étape suivante de cette recherche sera l'étude de l'effet du pH sur l'énergie d'adsorption, l'analyse de la réactivité de la L-DOPA dans l'espace interfoliaire de la saponite hydratée depuis la formation de polymère par réaction avec O_2 dissous qui ont été observés expérimentalement.

L'adsorption des cations des métaux lourds sur la montmorillonite et le système cystéine-montmorillonite furent le deuxième pas dans notre travail. Nous avons procédé d'abord à l'intercalation de la cystéine dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite, puis nous avons adsorbé les cations sur ce système.

Au niveau quantitatif, nous avons trouvé deux résultats importants : le premier était la capacité d'adsorption des cations qui augmente en présence de la cystéine et le deuxième était

la relargage en utilisant le strontium et le sodium pour avoir la résorption des cations qui ont déjà été adsorbés, dont le pourcentage des cations résorbés dans le système cystéine – montmorillonite étant plus faible que celui dans la montmorillonite seule ce qui implique l'importance du ligand (cystéine) dans l'adsorption des cations.

Au niveau moléculaire, nous avons étudié les interactions cation-cystéine pour déterminer la nature du complexe. La RMN du ^{13}C à l'état solide des produits cation-cystéine-montmorillonite montre deux bandes de carbone lié au thiol et aussi deux pics du carbone portant l'amine. Nous avons expliqué ceci par la présence de deux types de cystéine, l'une complexée et l'autre libre. Cependant l'étude spectroscopie IR montre que la coordination se fait via le carboxylate et le thiol, en notant que l'amine était sous forme NH_3^+ ce qui éloigne la probabilité de la complexation via ce groupe.

Au niveau théorique, l'optimisation fût basée sur les résultats expérimentaux. Trois exemples ont été traités, les cas du plomb, du cadmium et du zinc. La géométrie la plus stable du complexe cadmium-cystéine était via le groupement thiol, alors que dans le cas du plomb et du zinc la complexation la plus favorable était via le groupement carboxylate.

En complément des travaux antérieurs, nous avons étudié la co-adsorption des cations de métaux lourds sur le même composite. L'importance de ce travail fût par le fait d'être les premiers à l'entreprendre. Nous avons choisi un mélange de deux cations, une série comprenant le mercure avec un autre cation et une série comprenant le cuivre.

Les résultats expérimentaux ont montré le pouvoir d'adsorber deux cations à la fois avec une capacité d'adsorption importante. La capacité d'adsorption du cuivre fût la plus grande par rapport aux autres cations et celle du mercure fût la plus faible. Mais la quantité de cystéine restant intercalée dans la montmorillonite était plus grande avec la série de mercure que celle avec le cuivre, ce qui implique une bonne affinité de la cystéine pour le mercure.

Comme avec l'étude d'un seul cation, la RMN de ^{13}C montre la présence de deux pics pour les carbones liés au thiol et à l'amine ce que implique qu'une partie de la cystéine n'est pas complexée.

Finalement nous pouvons conclure que le composite cystéine-montmorillonite est bien capable d'éliminer des polluants inorganiques et surtout des cations de métaux lourds.

Aucune étude théorique autour la co-adsorption a eu lieu à cause de la difficulté de modéliser les résultats expérimentaux, qui pourra être l'étape suivante de ce travail.

Le futur travail de cette partie sera l'adsorption des trois cations à la fois sur le même composite cystéine-montmorillonite.

La dernière partie de cette thèse concerne un nouveau travail dont le ligand est à la fois le polluant, c'est le cas de la sulfadiazine. L'étude d'adsorption de la sulfadiazine dans la littérature est très rare, pour cela nous avons choisi cette molécule.

L'intercalation de la sulfadiazine dans la montmorillonite était en faible quantité vue sa solubilité faible, mais toute la quantité de la sulfadiazine utilisée a été adsorbée. L'adsorption des cations de métaux lourds sur ce composite a eu lieu mais la capacité d'adsorption de ces cations fût moins importante que dans le cas de la cystéine.

La quantité faible de la sulfadiazine moins que 2 % rend les résultats spectroscopiques et les spectres RMN du ^{13}C reste ambiguë.

Le futur travail autour cette partie consistera à essayer d'augmenter la quantité adsorbée de la sulfadiazine, à comprendre les interactions cation-sulfadiazine, et à établir une étude théorique sur celle-ci., ainsi que mettre en évidence la sélectivité entre la sulfadiazine et les cations, en faisant une co-adsorption des deux polluants à la fois.

Nous avons travaillé à pH naturel, à température ambiante et en milieu aqueux afin d'avoir des solutions « vertes » pouvant être appliquées à l'environnement.

